

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-284056

(43)Date of publication of application : 23.10.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
C01B 31/04
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 09-083154

(71)Applicant : SEIKO INSTR INC

(22)Date of filing : 01.04.1997

(72)Inventor : TAMACHI TSUNEAKE
YOSHIDA HITOSHI
SAKAI TSUGIO
TAWARA KENSUKE

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which has high energy density, is excellent in cycle characteristic and is reduced in side reaction generated when the battery is preserved and used.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with a positive electrode, a negative electrode and lithium ion conductive nonaqueous electrolyte, at left of either one of the positive electrode or the negative electrode contains a carbonaceous material together with an electrode active material, and natural scale shaped graphite or expanded graphite which is 5 to 50 m²/g in specific surface area (BET method), a range of 1 to 50 μ m in the average grain diameter, 0.333 to 0.340 nm in spacing (d) (002) in X-ray diffraction, and 40 to 500 nm in a c-axis direction (Lc) in the size of crystal lattice and 40 to 500 nm in an a-axis direction (La) is used as the carbonaceous material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3188853

[Date of registration] 11.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-284056

(43)公開日 平成10年(1998)10月23日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	FI	
H01M 4/02		H01M 4/02	C
			D
C01B 31/04	101	C01B 31/04	101Z
H01M 4/58		H01M 4/58	
10/40		10/40	Z
審査請求 有 請求項の数5 OL (全15頁)			

(21)出願番号 特願平9-83154

(22)出願日 平成9年(1997)4月1日

(71)出願人 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72)発明者 玉地 恒昭

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコー電子工業株式会社内

(72)発明者 吉田 仁士

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコー電子工業株式会社内

(72)発明者 酒井 次夫

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコー電子工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 林 敬之助

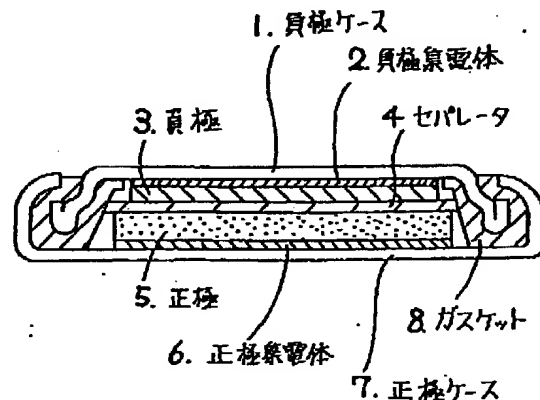
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 高エネルギー密度で且つサイクル特性に優れ、かつ保存時及び使用時に発生する副反応の少ない非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極およびリチウムイオン導電性の非水電解質を具備する非水電解質二次電池において、正極または負極の少なくともいずれか一方の電極は電極活物質と共に炭素質材料を含有し、該炭素質材料として比表面積(BET法)が $5\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $1\sim 50\mu\text{m}$ の範囲、X線回折における面間隔 $d(002)$ が $0.333\sim 0.340\text{nm}$ 、結晶子の大きさが c 軸方向(L_c)で $40\sim 500\text{nm}$ 、 a 軸方向(L_a)で $40\sim 500\text{nm}$ である天然鱗片状黒鉛または膨張化黒鉛を用いた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極およびリチウムイオン導電性の非水電解質を具備する非水電解質二次電池において、正極または負極の少なくともいづれか一方の電極は電極活物質と共に炭素質材料を含有し、該炭素質材料として比表面積（BET法）が $5\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $1\sim 50\mu\text{m}$ の範囲、X線回折における面間隔 $d(002)$ が $0.333\sim 0.340\text{nm}$ 、結晶子の大きさが c 軸方向（ L_c ）で $40\sim 500\text{nm}$ 、 a 軸方向（ L_a ）で $40\sim 500\text{nm}$ である天然鱗片状黒鉛または膨張化黒鉛を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記溶媒として環状炭酸エステル類と鎖状エーテル類の混合溶媒を含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な周期律表のIIIB族、IVB族および遷移金属の中から選ばれる少なくとも一種以上の元素を含む酸化物であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記負極活物質として用いる酸化物が、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Si}_{1-y}\text{O}_z$ （ $0 < x$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z \leq 4$ 、 M はリチウムとケイ素を除く、金属及び非金属から選ばれる一種以上の元素）の組成式で表されることを特徴とする請求項1ないし3記載のいずれか一つの非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記正極活物質として、組成式 $\text{Li}_a\text{TbLcO}_d$ （但し、 L は周期律表の3B族および4B族の金属および類金属、アルカリ土類金属、 Ti 、 Mn 、 Cu 及び Zn 等の金属等々の中から選ばれた少なくとも一種以上の元素、 T は一種以上の遷移金属元素であり、 a 、 b 、 c 及び d はそれぞれ $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.8 \leq b + c \leq 1.3$ 、 $0 < c$ 、 $1.7 \leq d \leq 2.5$ ）で示される複合酸化物であること特徴とする請求項1または3ないし5記載のいずれか一つの非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を電極活物質とし、リチウムイオン導電性の非水溶液を用いる非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ビデオカメラ、携帯型CD、携帯電話、PDAやノートパソコンの等の携帯用電子機器の小型化、軽量化、高性能化が進んでいる。これらの携帯用電子機器の電源には、高容量かつ重負荷特性の優れた安全性の高い二次電池が必要とされている。このような目的に合致した二次電池としてシール鉛蓄電池やニッケル・カドミウム蓄電池が使用されてきたが、よりエネルギー密度の高い電池としてニッケル水素蓄電池や非水電

解質二次電池としてリチウムイオン二次電池が実用化に至っている。

【0003】非水電解質二次電池は電解質として非水溶媒にリチウム塩を溶解したものを用い、かつ正極活物質としてリチウムイオンを吸蔵放出可能な一次元鎖状構造、二次元層状構造、三次元骨格構造、アモルファス構造等を有する酸化物やカルコゲン化物あるいは導電性ポリマー等が公知である。これらの非水電解質二次電池の負極活物質として金属リチウムや金属リチウムと Al 、 Sn 、 Pb 等の他の金属との合金を用いたリチウム二次電池や負極活物質にリチウムイオンを挿入・脱挿入できる炭素質材料を用いたリチウムイオン二次電池等が提案されてきた。これらの非水電解質二次電池では電解液に水を用いないために水の電気分解電圧以上の高電圧の充放電が可能な電池を設計でき、容易にエネルギー密度を上げられるという利点がある。

【0004】しかしながら、負極に金属リチウムを用いた場合は、充放電効率が低く、しかも充放電回数（サイクル）寿命が短い欠点がある。この原因は、負極であるリチウムと電解液との反応によるリチウムの劣化によるところが大きいと考えられている。即ち、放電時にリチウムイオンとして電解液中に溶解したリチウムは充電時に析出する際に溶媒と反応し、その表面が一部不活性化される。又、充放電を繰り返していくと、デンドライト状（樹枝状）のリチウムが発生したり、小球状に析出したりリチウムが集電体より脱離するなどの現象が生じる。特にデンドライト状に成長したリチウム金属結晶はセパレータを突き破り、正負極間の短絡の原因となり、安全性の面で実用化の障害になっている。その対策として、リチウム合金（ Al 、 $\text{Al}-\text{Mn}$ （US 4, 820, 599）、 $\text{Al}-\text{Mg}$ ）（特開昭57-98977）、 $\text{Al}-\text{Sn}$ （特開昭63-6, 742）、 $\text{Al}-\text{In}$ 、 $\text{Al}-\text{Cd}$ （特開平1-144, 573））を用いる方法が提案されているが、金属リチウムに比較しエネルギー密度が小さく、リチウム金属を用いているので本質的な解決になっていない。これに対し、二酸化モリブデン、二酸化タングステン（ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイアティ、134巻、638頁、1987年）、二硫化チタン（米国特許4, 983, 476号）などのリチウムイオンをインターカレートする物質を負極活物質として使用することが示された。これらは、金属リチウムを用いないため安全性は改善が見込まれたが、充放電サイクルによる性能劣化の大きいものであった。

【0005】本発明者らはリチウムイオンを吸蔵放出可能なケイ素、スズや遷移金属等の各種酸化物等を負極活物質とし、正極活物質として組成が $\text{Li}_a\text{TbLcO}_d$ で示される複合酸化物をもちいた非水電解質二次電池を試作し、高容量の電池を提供しうることを見いだした。（ T は Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 V 、 W 、 Nb 、および Ti

等の中から選ばれた1種類以上の遷移金属、Lは周期律表の3B族および4B族の金属および類金属、アルカリ土類金属、Ti、Mn、Cu及びZn等の金属等々からの中から選ばれた少なくとも一種以上の元素、a、b、cはそれぞれ $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.8 \leq b + c \leq 1.3$ 、 $1.7 \leq d \leq 2.5$ である複合酸化物) (特願平3-253921、同5-162958、同7-156547参照)

電池内で電気化学反応に関与する活物質として用いる金属酸化物は一般的に電子伝導性に乏しいものが多いため、電極の集電体と電池活物質粒子の間の電子伝導性を付与する目的で導電助剤を添加しており、充放電特性の向上を図っている。電極活物質中に導電助剤の混合比を高くすると、電子導電性を高めることで電池の内部抵抗は低減できるが、電池容器内の制限された電極体積中では電極活物質の充填量が減少してしまい、電池の放電容量は低下する。一方、導電助剤の混合比を少なくすると、電極活物質の充填量を多くできるが電池の内部抵抗が増大すると同時に充放電に際し電極活物質の利用率が低減する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】電池反応によりリチウムイオンを吸蔵放出する電極を用いるこの種の電池においては、電極活物質がリチウムイオンのインターカレーションおよびデインターカレーション又は吸蔵および放出に伴い、該活物質粒子は膨潤と収縮による体積変化を繰り返す。このような体積変化が生じた場合でも電極活物質と集電材との間に電子伝導性を確保する必要がある。特に、リチウムイオンを吸蔵放出可能なケイ素、スズや遷移金属等の各種酸化物等を負極活物質とする場合、従来リチウム電池の活物質として用いられてきた二酸化マンガン等の材料に比較してリチウムイオンの吸蔵放出に伴う電極活物質の体積変化が大きいものが多い。このような物質を電極活物質に用いた場合において、導電性を確保し、活物質の利用率を高めることが、高エネルギー密度で且つサイクル特性に優れた非水二次電池を提供するために重要な課題となっている。

【0007】また、結晶性の高い黒鉛や黒鉛質炭素を非水系電解質の溶媒として一般的に知られる高誘電率を有するγ-ブチラクトンやスルホラン、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートなどの単独溶媒中で用いた場合、それらの電解質のポテンシャルウィンドー内で電極の電位を操作していても、1V (vs. Li/Li+) 以下において炭素質材料表面で電解質が分解し、炭酸ガスや炭化水素類等のガスを発生すると同時に炭素質材料表面に炭化水素等被膜が生成するといった問題が生じる。これらのガス発生等の副反応は組み上げられた電池の保存時及び使用時に発生し、これらの副反応の軽減が必要である。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明に係る非水電解質二次電池は、電極活物質と共に電子導電性を付与する目的で炭素質材料を備え、前記炭素質材料が結晶化度が高く異方性の高い炭素質粒子からなり、前記炭素質材料の比表面積(BET法)が $4 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ で、その平均粒径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲で、X線回折における面間隔d(002)が $0.333 \sim 0.340 \text{ nm}$ で、結晶子の大きさはc軸方向(Lc)で $30 \sim 500 \text{ nm}$ 、a軸方向(La)で $40 \sim 500 \text{ nm}$ である天然鱗片状黒鉛または膨張化黒鉛を用いることである。

【0009】

【発明の実施の形態】炭素質材料としてはその由来が天然黒鉛または人造黒鉛のいずれも用いることができる。天然黒鉛は炭素粒子の形状により鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、土状黒鉛に分類することができ、本発明の炭素質材料はその中でも鱗片状黒鉛を用いることがより好ましい。天然黒鉛はまた産地によって若干の物性の違いを生じるが、それに限定されるものではない。例えば鱗片状黒鉛の場合は中国、マダガスカル、北朝鮮、ブラジル、インド、ソ連、ジンバブエ、インド等が挙げられる。これらの産地の材料を浮遊選考や分級等の物理処理、酸あるいは塩基による化学処理等の管理がなされることで、産地に特定されることなく使用することができる。

【0010】炭素質材料として人造黒鉛を用いる場合はその出発原料として石油コークス、ピッチコークス、メタン、プロパン、ベンゼン、アセチレンなどの炭化水素、セルロース、ポリアクリロトリル(PAN)、ピッチ系繊維などを用い、それらを $1200^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ で熱分解することで得られたものがよく、より好ましくは $2500^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ の黒鉛化温度で処理することが好ましい。人造黒鉛の中でリチウムイオン電池の負極でリチウムインターカレーションを目的として用いられるセルロースカーボン(cellulose carbon)、ポリマーカーボン(polymer carbon)、グラッシーカーボン(gulassy carbon)、ビトロカーボン(vitro carbon)などのガラス状硬質炭素、ピッチ類の液相炭化過程において生成したメソフェーズ微小球体を黒鉛化したもの、メソフェーズ系炭素繊維やその粉末はその炭素質材料を膨張処理できない限り、本発明に使用することは適さない。ここで膨張処理とは、強酸を用いてCIC(カーボン層間化合物)を反応中間体とし、急激な熱衝撃を加えることによって、このCICの結晶層間または粒界を劈開することを意味する。CICの作製には2M/L程度の濃硫酸を用いることが好ましく、熱衝撃の加熱温度は $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0011】この炭素質材料の平均粒径(D50%)は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ のものを使用することが好ましい。その粒度分布が、D10%= $2.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、D50%= $4.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、D90%= $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲のものを使用すること

がより好ましい。ここで、粒度分布は体積による積算分布で示す。例えば、 $D10\% = 1 \sim 10 \mu\text{m}$ とは炭素質材料の粒子の粒度分布が積算体積が全体の10%となる粒径が $1 \mu\text{m} \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲にあることを示す。粒度分布は原料となる炭素質材料の粉碎と分級の条件によって規定される。原料の種類が異なる炭素質材料を複数組み合わせることで、上記の粒度分布を有する炭素質材料を作製しても良い。また、粒度分布の形状は一山の正規分布していることが電極を作製する際に電極を構成する物質の分散性を高め均一作製できることからより好ましいが、分布の形状および山の数についてはそれに限定するものではない。一般に知られている平均粒径はここで言う $D50\%$ のことであり、 $D50\%$ が $1 \mu\text{m}$ 以下のものは粒径が小さなものが多く含まれており、電極成型時の成形性が悪く、充填性が低くなり、単位体積当たりのエネルギー密度が低くなり、好ましくない。また、 $D50\%$ が $50 \mu\text{m}$ 以上のものは粒径が大きなものが多く含まれており、電極活物質と接触性が低下し、好ましくない。粒度分布はレーザー光散乱方式またはレーザー光回折方式を単機能または組み合わせた粒径分布測定装置などを使用することができる。

【0012】本発明における炭素質材料は活物質に電子伝導性を付与することが目的である。炭素質材料は一般に六角形に配列した炭素原子が層内では強固な共有結合をし、層間では弱いファン・デル・ワールス結合によって重なり合った層格子構造（六角網面構造）を形成している。炭素質材料の電子伝導性はファン・デル・ワールス結合を形成する π 電子に基づくと考えられ、六角網面の層間距離は炭素質材料の物性を示すファクターの1つである。ここで、本発明で選ばれる炭素質材料はケイ素、スズや遷移金属等の各種酸化物等や組成が $\text{Li}_x\text{Tb}_y\text{Lc}_z\text{O}_4$ で示される複合酸化物等へのリチウムイオンの吸蔵および放出またはリチウムインターカレーションまたはデインターカレーションが優先して進行でき、それらの反応を妨げるものであってはならない。例えば、炭素質材料にリチウムイオンをインターカレーションを行おうとする場合、炭素質材料にインターカレーションする電位がケイ素、スズや遷移金属等の各種酸化物等へのリチウムイオンの吸蔵またはインターカレーションを生じる電位よりも貴な方向に存在することは好ましくない。そのため、リチウムイオンのイオン半径よりも炭素質材料のX線回折における面間距離 $d(002)$ が狭い必要があり、面間距離 $d(002)$ は $0.333 \sim 0.365 \text{nm}$ に分布しており、より好ましくは $0.333 \sim 0.340 \text{nm}$ の範囲に分布しているものがよい。

【0013】炭素質材料は幾層もの六角網面が積み重なった結晶構造をしており、その六角網面の積層方向をc軸、六角網面の広がり方向をa軸とした場合、結晶子の大きさはそれぞれ L_c 、 L_a と呼ばれる。炭素質材料の結晶子が発達するに従いその結晶子径（ L_c 、 L_a ）の

値は大きくなる反面、電子伝導などの物性は軸方向のによってことなる異方性が顕著なものとなる。

【0014】そのため、本発明でもちいる炭素質材料のc軸方向の結晶子の大きさ（ L_c ）が $40 \sim 500 \text{nm}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $50 \sim 200 \text{nm}$ に分布しているものがよい。また、a軸方向の結晶子の大きさ（ L_a ）が $40 \sim 500 \text{nm}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $45 \sim 200 \text{nm}$ に分布しているものがよい。一般に炭素質材料の比表面積は黒鉛化の程度や製法材料により異なり、BET法による比表面積は $0.1 \sim 約1500 \text{m}^2/\text{g}$ である。特に、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、ランプブラックで分類される

カーボンブラック類は特異な粒子形状により比表面積が大きい。比表面積は用いる炭素質材料の種類によっても異なるが、同一炭素質材料であっても粉碎工程を経た後の粒径の分布の度合いによっても異なる。本発明でもちいる炭素質材料は比表面積（BET法）が $5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ に分布していることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 35 \text{m}^2/\text{g}$ に分布しているものがよい。比表面積が $5 \text{m}^2/\text{g}$ より小さい粒子を用いる場合は電極活物質との接触が乏しくなるためと推定されるが、電極の抵抗が大きく電流を取り出しにくいと好ましくない。また、比表面積が $50 \text{m}^2/\text{g}$ より大きい粒子を用いる場合電極成型時の成形性が悪く、充填性が低くなり、単位体積当たりのエネルギー密度が低くなり、好ましくない。ここで、比表面積は液体窒素により冷却した試料表面に吸着する窒素分子量から算出する方法（BET法）により測定した。

【0015】炭素質材料は結晶粒界における脂肪族鎖や層面周辺に位置する共有状態にない未組成炭素あるいは異種原子との結合が存在する場合もある。それらの未組成炭素や異種原子は電解液との副反応を引き起こす一因と考えられる。それらを除去するため、本発明でもちいる炭素質材料は酸・塩基または加熱処理したものを用いることが望ましい。それらの処理は単独あるいは併用することができ、膨張処理も含まれる。本発明の炭素質材料は天然黒鉛または人造黒鉛であっても熱膨張処理することがより好ましい。

【0016】本発明に用いられる正極活物質の具体例としては、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲン（硫化鉄、二硫化チタン、二硫化モリブデン、三硫化ニオブなど）などの無機化合物、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの共役系高分子、ジスルフィド結合を有する架橋高分子、塩化チオニル、およびグラファイト層間化合物など、通常の二次電池において用いられる正極を挙げることができる。これらの中で、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物は組成式 $\text{Li}_x\text{Tb}_y\text{Lc}_z\text{O}_2$ で表すことができ、L

i 量aは加熱合成においては定比組成 $a=1$ が標準であるが、 $\pm 15\%$ 程度の不定比組成も可能であり、又、電気化学的なインターカレーション、デインターカレーション等により $0 < a \leq 1.15$ が可能である。遷移金属TとしてはCo、Ni、Fe、Mn、Cr、V等が好ましく、特にCo、Niが充放電特性が優れており好ましい。ホウ素及び/又はケイ素の量c及び遷移金属Tの量bとしては、 $0 < c$ かつ $0.85 \leq b+c \leq 1.3$ において充放電時の分極（内部抵抗）の低減、サイクル特性向上等への効果が顕著であり好ましい。一方、各サイクル毎の充放電容量は、ホウ素及び/又はケイ素の量cが多過ぎると逆に低下し、 $0 < c \leq 0.5$ において最大となるため、この範囲が特に好ましい。

【0017】本発明で用いられる複合酸化物 $Li_aT_bL_cO_2$ は次のようにして合成することが出来る。即ち、リチウムLi、遷移金属T及び元素Lの各単体または各々の酸化物、水酸化物あるいは炭酸塩、硝酸塩などの塩を所定比で混合し、空气中または酸素を有する雰囲気中 600°C 以上の温度、好ましくは $700\sim 900^\circ\text{C}$ の温度で加熱焼成することに依って得られる。Li、T及びL等の供給源としてそれらの酸化物、または、酸素を有する化合物を用いる場合には、不活性雰囲気中で加熱合成することも可能である。加熱時間は、通常4～50時間で十分であるが、合成反応を促進し、均一性を高めるため、焼成、冷却、粉砕混合のプロセスを数回繰り返すことが有効である。

【0018】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは、 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、特に $50\sim 0.1\mu\text{m}$ が良い。活物質の形態は、平均粒径 0.1 ミクロン以上 2.5 ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径 1 ミクロン以上 20 ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましく、特に好ましくは、平均粒径 0.1 ミクロン以上 2.5 ミクロン以下の一次粒子が集合して成る平均粒径 3.5 ミクロン以上 9.5 ミクロン以下の一次粒子集合体からなることが好ましい。更に、上記一次粒子集合体において全体積の 80% 以上が粒径 1 ミクロン以上 15 ミクロン以下であることが好ましく、更に好ましくは全体積の 85% 以上であり、更に好ましく全体積の 90% 以上である。比表面積は $0.05\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $0.1\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $0.1\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ が良い。

【0019】また、本発明の正極活物質は2種類以上を混合して用いることもできる。使用する電圧範囲を変えたり、容量の残量を電圧により検出する場合に応用できる。この種の電池の負極活物質としてはリチウムイオンを吸蔵放出可能な周期律表のIB、Bおよび遷移金属から選ばれる一種以上の元素の合金または酸化物が好ましく、特にケイ素の酸化物が好ましい。ケイ素の酸化物は組成式 Li_xSiO_y で表され、リチウム含有量xと酸素

量yがそれぞれ $1.5 \leq x \leq 4$ 、 $0 < y < 2$ であるリチウム含有ケイ素酸化物から成るリチウムイオン吸蔵放出可能物質を用いることができる。即ち、その結晶構造中または非晶質構造内にリチウムを含有し、非水電解質中で電気化学反応によりリチウムイオンを吸蔵及び放出可能なケイ素の酸化物であって、ケイ素原子数に対するリチウム原子数の比であるxが 1.5 以上且つ 4.0 以下であり、且つケイ素原子数に対する酸素原子数の比であるyが 0 より大きく且つ 2 より小さい組成を有する複合酸化物を用いる。この複合酸化物中でのリチウムの状態は主としてイオンであることが好ましいが必ずしも限定はされない。

【0020】本発明電池の負極活物質として用いられる該リチウム含有ケイ素酸化物 Li_xSiO_y （但し、 $1.5 \leq x \leq 4$ 、 $0 < y < 2$ ）の好ましい製造方法としては、下記の2種類の方法が上げられるが、これらに限定はされない。第一の方法は、ケイ素とリチウムの各々の単体又はそれらの化合物を所定のモル比で混合し又は混合しながら、不活性雰囲気中や真空中等の非酸化性雰囲気中又はケイ素とリチウムが所定の酸化数と成るように酸素量を制御した雰囲気中で熱処理してケイ素とリチウムの複合酸化物とする方法である。出発原料となるケイ素及びリチウムのそれぞれの化合物としては、各々の酸化物、水酸化物、あるいは炭酸塩、硝酸塩等の塩あるいは有機化合物等々の様な、各々を非酸化性雰囲気中で熱処理することにより各々の酸化物を生成する化合物が好ましい。これらの出発原料の混合方法としては、各原料の粉末を直接乾式混合する方法の他、これらの原料を水、アルコールやその他の溶媒に溶解もしくは分散し、溶液中で均一に混合又は反応させた後、乾燥する方法、これらの原料を加熱や電磁波、光等によりアトマイズ又はイオン化し、同時にもしくは交互に蒸着又は析出させる方法等々の種々の方法が可能である。この様に原料を混合した後、又は混合しながら行う熱処理の温度は、出発原料や熱処理雰囲気によっても異なるが、 400°C 以上で合成が可能であり、好ましくは 600°C 以上の温度がよい。一方、不活性雰囲気中や真空中等では 800°C 以上の温度でケイ素と4価のケイ素酸化物に不均化反応する場合があるため、そのような場合には $600\sim 800^\circ\text{C}$ の温度が好ましい。

【0021】これらの出発原料の組合せの中で、リチウムの供給原料として酸化リチウム Li_2O 、水酸化リチウム $LiOH$ 、 Li_2CO_3 又は $LiNO_3$ 等の塩やそれらの水和物等々の様な熱処理により酸化リチウムを生成するリチウム化合物を用い、ケイ素の供給源としてケイ素単体もしくはケイ素の低級酸化物 SiO_y （但し、 $0 < y' < 2$ ）を用いる場合には、それらの混合物を不活性雰囲気中または真空中等の様な酸素を断った雰囲気中で熱処理することによって合成することが出来、熱処理雰囲気中の酸素量もしくは酸素分圧等の制御がし易く

製造が容易であり特に好ましい。

【0022】又、出発原料にケイ素の化合物として水素を有する各種のケイ酸を用いた場合やリチウム化合物として水酸化リチウム等を用いた場合には、加熱処理により水素が完全には脱離せず、熱処理後の生成物中に一部残り、リチウムと水素が共存することも可能であり、本発明に含まれる。更に、リチウムもしくはその化合物及びケイ素もしくはその化合物と共に、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等の他のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属及び／又は鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、バナジウム、チタン、ニオブ、タングステン、モリブデン、銅、亜鉛、スズ、鉛、アルミニウム、インジウム、ビスマス、ガリウム、ゲルマニウム、炭素、ホウ素、窒素、リン等々のその他の金属または非金属元素の単体もしくはそれらの化合物等をも加えて混合し加熱処理することにより、これらのリチウム以外の金属もしくは非金属をリチウム及びケイ素と共存させることもでき、これらの場合も本発明に含まれる。

【0023】この様にして得られたリチウム含有ケイ素酸化物は、これをそのままもしくは必要により粉砕整粒や造粒等の加工を施した後に負極活物質として用いることが出来る。又、下記の第二の方法と同様に、このリチウム含有ケイ素酸化物とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り、このリチウム含有ケイ素酸化物に更にリチウムイオンを吸蔵させるか、又は逆にこの複合酸化物からリチウムイオンを放出させることにより、リチウム含有量を増加又は減少させたものを負極活物質として用いても良い。

【0024】第二の方法は、予め、リチウムを含有しないケイ素の低級酸化物 SiO_y (但し、 $2 > y > 0$) を合成し、得られたケイ素の低級酸化物 SiO_y とリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応に依り、該ケイ素の低級酸化物 SiO_y にリチウムイオンを吸蔵させて、リチウムを含有するケイ素の低級酸化物 Li_xSiO_y を得る方法である。この様なケイ素の低級酸化物 SiO_y としては、 $\text{SiO}_{1.5}$ (Si_2O_3)、 $\text{SiO}_{1.33}$ (Si_3O_4)、 SiO 及び $\text{SiO}_{0.5}$ (Si_2O) 等々の化学量論組成のもの他、 y が0より大きく2未満の任意の組成のものでよい。又、これらのケイ素の低級酸化物 SiO_y は、下記のような種々の公知の方法に依り製造することが出来る。即ち、(1) 二酸化ケイ素 SiO_2 とケイ素 Si とを所定のモル比で混合し非酸化性雰囲気中又は真空中で加熱する方法、(2) 二酸化ケイ素 SiO_2 を水素 H_2 等の還元性ガス中で加熱して所定量還元する方法、(3) 二酸化ケイ素 SiO_2 を所定量の炭素 C や金属等と混合し、加熱して所定量還元する方法、(4) ケイ素 Si を酸素ガス又は酸化物と加熱して所定量酸化する方法、(5) シラン SiH_4 等のケイ素化合物ガスと酸素 O_2 の混合ガスを加熱反応又は

プラズマ分解反応させるCVD法又はプラズマCVD法等々である。

【0025】又、該ケイ素の低級酸化物 SiO_y には、ケイ素と共に、水素やナトリウム、カリウム、ルビジウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属及び／又は鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、バナジウム、チタン、ニオブ、タングステン、モリブデン、銅、亜鉛、スズ、鉛、アルミニウム、インジウム、ビスマス、ガリウム、ゲルマニウム、炭素、ホウ素、窒素、リン等々のその他の金属または非金属元素を含有させることもでき、これらの場合も本発明に含まれる。

【0026】このケイ素の低級酸化物 SiO_y への電気化学的反応に依るリチウムイオンの吸蔵は、電池組立後電池内で、又は電池製造工程の途上において電池内もしくは電池外で行うことが出来、具体的には次の様にして行うことが出来る。即ち、(1) 該ケイ素の低級酸化物又はそれらと導電剤及び結着剤等との混合剤を所定形状に成形したものを一方の電極(作用極)とし、金属リチウム又はリチウムを含有する物質をもう一方の電極(対極)としてリチウムイオン導電性の非水電解質に接して両電極を対向させて電気化学セルを構成し、作用極がカソード反応をする方向に適当な電流で通電し電気化学的にリチウムイオンを該ケイ素の低級酸化物に吸蔵させる。得られた該作用極をそのまま負極として又は負極を構成する負極活物質として用いて非水電解質二次電池を構成する。(2) 該ケイ素の低級酸化物又はそれらと導電剤及び結着剤等との混合剤を所定形状に成形し、これにリチウムもしくはリチウムの合金等を圧着してもしくは接触させて積層電極としたものを負極として非水電解質二次電池に組み込む。電池内でこの積層電極が電解質に触れることにより一種の局部電池を形成し、自己放電し電気化学的にリチウムが該ケイ素の低級酸化物に吸蔵される方法。(3) 該ケイ素の低級酸化物を負極活物質とし、リチウムを含有しリチウムイオンを吸蔵放出可能な物質を正極活物質として用いた非水電解質二次電池を構成する。電池として使用時に充電を行うことにより正極から放出されたりリチウムイオンが該ケイ素の低級酸化物に吸蔵される方法。

【0027】本発明における電極構成要素の配合比は各電極の総重量にたいして電極活物質として30~95重量%、導電助剤として用いる炭素質材料はとして1~70重量%とする。混合比は活物質のリチウムイオンの吸蔵放出の体積変化、電気伝導度、電極形状等により異なる。電極活物質の組成が $\text{Li}_x\text{TbLcO}_d$ で示される複合酸化物や二酸化マンガン等の遷移金属酸化物とした場合は電極活物質として75~95重量%、炭素質材料として2~15重量%の範囲で用いることがより好ましい。また、ケイ素、スズや遷移金属等の各種酸化物等を電極活物質とした場合、電極活物質は30~70重量

%,炭素質材料は70~30重量%がより好ましい。結着剤は、電解液に不溶のものが好ましいが特に限定されるのではなく、多糖類、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどを1種またはこれらの混合物や共重合体として用いることができる。

【0028】例えばデンブ系系のデンブ、化エデンブ、デキストリン、セルロース系のメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、カルボキシメチルセルロース(CMC)、天然物でゴム系のアラビアゴム、トラガントゴム、カラヤゴム、ローカストビーンゴム、グアムゴム等があげられる。合成樹脂系のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール類、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル共重合体、アクリル酸ポリマー、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリイミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等を用いることができる。また、テフロン系ポリマーとしてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)やテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体(ECTFE)、ポリビニルフルオライド(PVF)、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)のようなフッ素樹脂のディスパージョンや樹脂の溶液を用いることができる。フッ素樹脂は電解液に対して安定であり、耐熱性も優れていて好ましい。フッ素樹脂の中でも唯一溶液にすることが可能なPVdFは、合剤スラリーを集電体上に塗布するような電極の製造工程において、塗布性が良好であるため好ましい。また、水溶性の結着剤はその取り扱いが簡便であることから好ましく、アクリル酸ポリマー、架橋型アクリル酸ポリマーやCMC等を用いることが好ましい。特に架橋型アクリル酸ポリマー中のカルボキシル基含量が50~70%であることが好ましい。

【0029】結着剤の添加量は、特に限定されないが、1~50重量%が好ましい。特に、リチウムの吸蔵量が大きい活物質に用いる場合は充放電により構造変化や体積変化を伴うため多めの5~40重量%が好ましい。本発明の電極合剤の中に以下に示す方法で電極成形する場合、電極成形後の強度を保持する目的で補強剤を混合または分散して用いることができる。補強剤としては構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。繊維状材料は電子導電性が高い方が好ましいが、特に限定するものではな

い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維を用いることが有効である。繊維の大きさとしては、長さが0.1~4mm、太さが0.1~50デニールが好ましい。特に、1~3mm、1~6デニールが好ましい。補強剤の添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。

【0030】電極形状は、目的とする電池により、板状、フィルム状、円柱状、あるいは、金属箔上に成形するなど、種々の形状をとることが出来る。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。また、薄型のコインやボタンのときは、シート状に成形した電極を打ち抜いて用いてもよい。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極や負極の電極活物質と導電助剤と結着剤を混合し、水または非水溶剤を加え分散させてスラリー状にした電極合剤を集電体上に何らかの方法で塗布して、乾燥、圧縮されて、主に用いることが有効である。電極の製法は、乾燥させ、圧縮し、所定の大きさに成形することで電極を作製することができる。集電体上に電極合剤を塗布する方法はスピンコート法、ドクターブレード法、リバースロール法、ダイレクトロール法、ディップ法、スクイーズ法、エクストルージョン法、カーテン法、バー法、ナイフ法等々の方法を例としてあげられるが、それらに限定するものではない。そのコート厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、コートの厚みは、乾燥後の圧縮された状態で、1~2000 μ mが特に好ましい。

【0031】ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。

【0032】電極を乾燥させる場合の乾燥法は温風を用いることが好ましいが、遠赤外領域もふくむ赤外線や低湿度風、遠心力や真空を単独又は組み合わせる利用してもよい。かつそれに限定されるものでない

また、電極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理(特開昭55-163,779)したり、キレート化剤で処理(特開昭55-163,780)、導電性高分子(特開昭58-163,188、同59-14,274)、ポリエチレンオキサイドなど(特開昭60-97,561)により処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける(特開昭58-111,276)、あるいはLiCl(特開昭58-1

42, 771) などにより処理することが挙げられる。

【0033】正極と負極を隔離するものとして各電極の間にはセパレーターを用いる。該セパレーターは、電解液或は電極活物質等に対し、耐久性のある微孔を有する電子伝導性のない多孔体であり、ポリエチレン或はポリプロピレン等の材料を単独に用いるかまたは混織するか、またはどちらか一方の材料上に他の材料をコートした状態で用いた布、不織布或は多孔体を用いることが有効である。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が有効である。例えば、0.01~10 μm を用いることが有効である。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる例えば、5~300 μm を用いることが有効である。セパレータは電池ケース内に実用上問題が生じないように固定される。また、安全対策とし温度によりイオン透過性を变化させるセパレーターを用いることも有効である。

【0034】また、後述する高分子固体電解質や無機固体電解質等がセパレーターの機能を兼ねる場合も含まれる。高分子固体電解質は室温で必ずしも固体状態であることに限定されず、ゴム状やゲル状であっても良い。上述のポリマー材料と高分子固体電解質や無機固体電解質を併せて用いても良い。電解液溶媒には複素環式化合物類や鎖状エーテル類、グリコールエーテル類、鎖状カーボネート類に代表される非プロトン性の極性溶媒やその他の有機溶媒を単独または複数種を同時に混合してを用いることが有効である。特に、高誘電率を有する環状炭酸エステルを選択する場合は単独の使用は避け、数種類の溶媒を組み合わせる用いることがよい。

【0035】ここで、複素環式化合物類とはテトラヒドロフラン (THF)、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2-メチルヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン、 γ -ブチロラクトン (GBL)、2-メチル- γ -ブチロラクトン、アセチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、スルホラン、ビニレンカーボネート、3-メチルスルホラン、N-メチルピロリドン、チオフェン等が上げられる。鎖状エーテル類とは、1,2-ジメトキシエタン (DME)、1,2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等が上げられる。グリコールエーテル類とは、エチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等が上げられる。鎖状カーボネート類としてジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネ

ート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート等が上げられる。その他、ジメチルサルファイト、メチルフォーメイト、ヘキサメチルリン酸トリアミド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、ベンゼン、トルエン、ヘキサン等極性の有無、強弱にとらわれず有機溶媒を用いることができる。

10 【0036】溶媒の還元分解反応を抑える観点から、炭酸ガス (CO_2) を溶解した電解液を用いると、容量とサイクル寿命の向上に効果的である。前記溶媒 (非水溶媒) 中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化物 (例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類) などが挙げられる。前記各不純物は、黒鉛化物の表面に絶縁性の被膜を形成し、電極の界面抵抗を増大させるものと考えられる。したがって、サイクル寿命や容量の低下に影響を与える恐れがある。また高温 (60℃以上) 貯蔵時の自己放電も増大する恐れがある。このようなことから、非水溶媒を含む電解液においては前記不純物はできるだけ低減されることが好ましい。具体的には、水分は50ppm以下、有機過酸化物は1000ppm以下であることが好ましい

支持塩としては過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$]、チオシアン塩、アルミニウムフッ化塩などのリチウム塩 (電解質) などの1種以上の塩を用いることができる。非水溶媒に対する溶解量は、0.5~3.0モル/1とすることが望ましい。

【0037】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5N 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ (特開昭49-81,899)、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ (特開昭59-60,866)、 Li_2SiS_3 (特開昭60-501,731)、硫化リン化合物 (特開昭62-82,665)、や電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが有効である。

【0038】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体が該誘導体を含むポリマー (特開昭63-1

35, 447)、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー(特開昭62-254, 302、同62-254, 303、同63-193, 954)、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物(米国特許4, 792, 504、同4, 830, 939、特開昭62-22, 375、同62-22, 376、同63-22, 375、同63-22, 776、特開平1-95, 117)、リン酸エステルポリマー(特開昭61-256, 573)、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料(米国特許4, 822, 701、同4, 830, 939、特開昭63-239, 779、特願平2-30, 318、同2-78, 531)が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある(特開昭62-278, 774)。また、無機と有機固体電解質を併用する方法(特開昭60-1, 768)も知られている。

【0039】また、放電や充放電特性を改良する目的で、添加物を加えてもよい。活物質に直接添加してもよいが、電解液に添加する方法がもっとも一般的である。例えば、トルエン、ピリジン(特開昭49-108, 525)、トリエチルフォスファイト(特開昭47-4, 376)、トリエタノールアミン(特開昭52-72, 425)、環状エーテル(特開昭57-152, 684)、エチレンジアミン(特開昭58-87, 777)、*n*-グライム(特開昭58-87, 778)、ヘキサリン酸トリアミド(特開昭58-87, 779)、ニトロベンゼン誘導体(特開昭58-214, 281)、硫黄(特開昭59-8, 280)、キノンイミン染料(特開昭59-68, 184)、*N*-置換オキサゾリジノンと*N*, *N'*-置換イミダゾリジノン(特開昭59-154, 778)、エチレングリコールジアルキルエーテル(特開昭59-205, 167)、四級アンモニウム塩(特開昭60-30, 065)、ポリエチレングリコール(特開昭60-41, 773)、ピロール(特開昭60-79, 677)、2-メトキシエタノール(特開昭60-89, 075)、AlC13(特開昭61-88, 466)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー(特開昭61-161, 673)、トリエチレンホスホリアミド(特開昭61-208, 758)、トリアルキルホスフィン(特開昭62-80, 976)、モルフォリン(特開昭62-80, 977)、カルボニル基を持つアリール化合物(特開昭62-86, 673)、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン(特開昭62-217, 575)、二環性の三級アミン(特開昭62-217, 578)、オイル(特開昭62-287, 580)、四級ホスホニウム塩(特開昭63-121, 268)、三級スルホニウム塩(特開昭63-121, 269)などを利用することができる。

【0040】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる(特開昭48-36, 632)。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。(特開昭59-134, 567)また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36, 633)、電解液(特開昭57-124, 870)を含ませる方法が知られている。

【0041】電解質は上記に示す各種支持塩を少なくとも1種以上含有し、各種溶媒または固体電解質の単体又は混合したもので構成されることが好ましいが、特に限定されるものではない。電解液の溶媒としては高誘電率を有する環状炭酸エステルを含有していることが好ましく、炭酸エステルは1種以上組み合わせて用いることがより好ましい。炭酸エステルを用いる場合、その成分は全溶媒中の35~65体積%であることがより好ましい。電解液溶媒として環状の炭酸エステルと鎖状エーテルを同時に含有することがさらに好ましい。この場合に、低温時においても充放電特性が優れ、サイクル寿命の長く、大電流の取り出しやすい電池が得られるので、更に好ましい。

【0042】電解液の注入は、全量を一回で行ってもよいが、2回以上の複数に分けて行うことが好ましい。また、2回以上に分けて電解液を注入する場合それぞれの電解液の組成を替えても良いが、同一の電解液を用いることが好ましい。電極活物質の集電体としては、電気抵抗の小さい金属板または金属箔を用いることが好ましい。例えば、正極には、通常のステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、金、白金、焼成炭素などの他に、多孔質の発泡金属(特開昭59-18, 578)、チタン(特開昭59-68, 189)、エキスパンドメタル(特開昭61-264, 686)、パンチドメタル、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものを用いることができる。ステンレス鋼は二相ステンレスが腐食に対して有効である。コイン、ボタン電池の場合は電池の外部になる方にニッケルめっきすることが有効である。処理の方法としては、湿式めっき、乾式めっき、CVD、PVD、圧着によるクラッド化、塗布等がある。負極には、通常のステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、タングステン、金、白金、焼成炭素などの他に、多孔質ニッケル(特開昭58-18, 883)、多孔質アルミニウム(特開昭58-38, 466)、アルミニウム焼結体(特開昭59-130, 074)、アルミニウム繊維群の成形体(特開昭59-148, 277)、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたもの、ステンレス鋼の表面を銀メッキ(特開昭60-41, 761)、フェノール樹脂焼成

体などの焼成炭素質材料(特開昭60-112, 254)、Al-Cd合金(特開昭60-211, 779)、多孔質の発泡金属(特開昭61-74, 268)などを用いることが有効である。処理の方法としては、湿式めっき、乾式めっき、CVD、PVD、圧着によるクラッド化、塗布等がある。

【0043】これらの材料の表面を酸化することもあるが、防錆処理としてベンゾトリアゾール、トリアジンチオール、アルキルチオール、フッ素系発水剤、シリコン系発水剤等を用いることが有効である。形状として、10 フォイルの他、コインボタン電池の缶、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などを用いることができる。厚みは、特に限定されない。コインボタン電池の缶の場合、基板に実装するため端子を抵抗溶接、レーザー溶接等により取り付けられることも行われる。端子の材料としてはステンレス鋼、ステンレス・ニッケルクラッド材、ステンレス鋼にニッケルや金のめっきを施したもの等があり、金属であれば特に限定されるものではない。

【0044】電極の作製工程において、集電体と電極材20 の密着性を向上させるために、あらかじめ集電体の表面の全面または一部をサンドブラスト等や表面を粗くするために特別に加工したプレスによるプレス加工による処理、電子ビームやイオンビームやそれ以外の光子等を用いたスパッタリングやイオンの打ち込み加工や処理、または、酸や塩基等の化学薬品を用いた化学処理を施してあっても良く、特に集電体を圧延で作製する場合は特に上記のような表面を得る様に製造されることが好ましい。

【0045】ベレット状の電極の場合は、集電体と電極30 ベレットの間に塗布し電極を固定することも可能である。この場合の導電性の接着剤としては、溶剤に溶かした樹脂に炭素や金属の粉末や繊維を添加したものや導電性高分子を溶解したもの等を用いることが有効である。ベレット状の電極の場合に限らずシート状の場合においても、集電体と電極を物理的に接着するというよりは、電気的に接続する目的で用いることもできる。

【0046】本発明をコイン、ボタン電池として用いる場合は、ガスケットとして、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド樹脂、各種エンジニアリングプラスチックを用いることが有効である。通常は、ポリプロピレン製が一般的であるが、電池を基板に実装する際のリフロー温度に対応するためパーフルオロアルコキシレジン(PFA)、ポリフェニレンスルフィド樹脂(PPS)などの耐熱温度の高いエンジニアリングプラスチック等の材料を用いることができる。ガスケット表面にLP剤を塗布する場合に、LP剤との密着性を強化する目的でガスケット表面を強酸、強アルカリ、各種有機系のプライマー、紫外線や電子線等によりあらかじめ処理することができる。また、コイン、ボタン電池の場合ガスケット

トと正・負極缶の間にアスファルトビッチ、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ニトリルゴム(NBR)、ポリクロロアレン、ビニルピリジンゴム、ブチルゴム、ポリサルファイドゴム、フッ素系オイル、クロロスルホン化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ポリアクリレート系共重合体、シリコン樹脂等の1種または混合物のシー18 ル剤を用いることが有効である。シーラ剤が透明の場合はシーラ剤を着色することにより、塗布の有無を明確にすることもできる。シーラ剤の塗布法としては、ガスケットへのシーラ剤の注入、正・負極缶への塗布、ガスケットのシーラ剤溶液へのディッピング等を利用できる。

【0047】外装ケース、電池封口蓋、電極、リード、電極端子の溶接法は直流または交流を用いた電気抵抗溶接、レーザー溶接、超音波溶接等を用いることができる。また、パッキンを介して外装ケース及び電池封口蓋を機械的カシメやネジ止めによる封口や樹脂製封止材を用いた封口も可能である。とくに、樹脂製封止材としてはマレイン酸変成ポリエチレン樹脂/高密度ポリエチレン樹脂/マレイン酸変成ポリエチレン樹脂の二種三層ラミネートフィルムを用いることが好ましい。外装ケースおよび/又は電池封口蓋にフランジ等設けて封口することも可能である。

【0048】電池作製の雰囲気は金属リチウムに対して不活性なアルゴンガスや炭酸ガス等が好ましいが、除湿雰囲気中でも可能である。雰囲気の乾燥の度合いは露点でマイナス20度以下が好ましいが、特にマイナス40度以下の低湿度で行うことが電池の信頼性を高める上で効果があるのでより好ましい。また、製造工程の全部が同一の雰囲気である必要はなく、電解液注入などの特定の工程でのみ、好ましい雰囲気を作り出してあっても良い。

【0049】また、組み立てる部品も事前に乾燥することが好ましい。ベレットやシートおよびその他の部品の乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせで用いることが好ましい。温度は60~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ50ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。電池の形状はコイン型、ボタン型、シート状、円筒形、矩形、シリンダー型、角型、フィルム状などいずれにも適用できる。

【0050】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット(バームトップ)パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディ

ーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、発電機能を有する腕時計やその他の時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0051】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0052】

【実施例】図1は、本発明による非水二次電池の一例を示すコイン型電池の断面図である。図において1は負極端子を兼ねる負極ケースであり、内側および外側の両面をニッケルメッキしたステンレス鋼製の板を絞り加工し*

*たものである。3は、後述の本発明による導電助剤と負極活物質を用いて構成された負極であり、炭素粉末を導電性フィラーとする導電性接着剤からなる負極集電体2により負極ケース1に接着されている。7は外側片面をニッケルメッキしたステンレス鋼製の正極ケースであり、正極端子を兼ねている。5は後述の本発明による正極活物質を用いて構成された正極であり、炭素粉末をフィラーとする導電性樹脂接着剤からなる正極集電体6により正極ケース7に接着されている。4はセパレーターであり、電解液が含浸されている。8はポリプロピレンを主体とするガスケットであり、負極ケース1と正極ケース7の間に介在し、負極と正極との間の電気絶縁性を保つと同時に、正極ケース開口縁が内側に折り曲げられカシメられることに依って、電池内容物を密封、封止している。非水電解質は表1中のE5を溶媒とし、支持塩としてはLiClO₄を1M/l溶解した電解液を用いた。電池の大きさは、外径6.8mm、高さ2.1mmであった。

【0053】

【表1】

	環状炭酸エステル		低沸点溶媒	混合比
E-1	EC	—	EMC	1 : 0 : 1
E-2	EC	—	DEC	1 : 0 : 1
E-3	EC	—	DME	1 : 0 : 1
E-4	EC	PC	DEC	1 : 1 : 2
E-5	EC	PC	DME	1 : 1 : 2

負極3は次の様にして作製した。市販の純度99.9%の一酸化ケイ素SiO₂を自動乳鉢により粒径44μm以下に粉碎整粒したものを活物質とし、これに導電助剤として表2中のA1～A15の炭素質材料と、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂を重量比で45 : 40 : 15の割合で混合して負極合剤とし、次にこの負極合剤を2ton/cm²で直径4.0～4.1mm、厚さ0.28～0.3mmのペレットに加圧成形した。この負極ペレットを炭素を導電フィラーとする導電性樹脂接着剤（導電ペースト）から成る負極集電体2により負極ケース1に接着し、150℃で8時間減圧乾燥した後、この負極ペレット上に厚み0.3mmのリチウムフォイルを直径4mmに打ち抜いたものを圧着した。この様にして得られたリチウム負極ペレット積層電極を負極とした。

【0054】

【表2】

No.	炭素質材料	平均粒径 (μm)	固定C %	揮発分 %	d002 (nm)	Lc (nm)	La (nm)	BET (m^2/g)
A-1	人造黒鉛	6	99.8	0.1	0.3355	100	100	15-19
A-2	人造黒鉛	7.0	99.43	0.31	0.3359	58	40	13
A-3	人造黒鉛	8	99.8	0.1	0.3355	100	100	15-19
A-4	人造黒鉛	17.3	99.7	0.19	0.3360	100	100	18
A-5	人造黒鉛	26.0	99.5	0.31	0.3360	100	100	10
A-6	人造黒鉛	30.4	99.7	0.21	0.3365	34	68	3.1
A-7	天然黒鉛・鱗状	18.7	99.64	0.29	0.3358	100	100	4.4
A-8	天然黒鉛・鱗片状	5.0	99.4	0.5	0.3355	100	100	14-17
A-9	天然黒鉛・鱗片状	8.07	99.5	0.5	0.3355	100	100	7-9
A-10	天然黒鉛・鱗片状	10	99.5	0.5	0.3355	100	100	6-8
A-11	膨脹化黒鉛 (天然黒鉛)	5.2	98.6	1	0.3355	50	100	30-35
A-12	膨脹化黒鉛 (天然黒鉛)	8	98.7	1	0.3355	50	100	28-33
A-13	膨脹化黒鉛 (天然黒鉛)	10	98.7	1	0.3355	50	100	28-33
A-14	膨脹化黒鉛 (天然黒鉛)	11.0	99.0	0.64	0.3362	60	50	20.6
A-15	膨脹化黒鉛 (天然黒鉛)	39.8	98.0	0.91	0.3362	77	100	16.7

正極5は次の様にして作製した。正極活物質は電解二酸化マンガと水酸化リチウムをMn:Liのモル比が1:0.3となる様に混合し、大気中400℃で6時間熱処理して得られたリチウム含有酸化マンガンを自動乳鉢により粒径100 μm 以下に粉碎整粒したものを用いた。この活物質に導電助剤として表1中のA8の炭素質材料と、結着剤として架橋型アクリル酸樹脂を重量比で90:8:2の割合で混合して正極合剤とし、次にこの正極合剤を2ton/ cm^2 で直径4.0~4.1mm、厚さ0.80~1.0mmのペレットに加圧成形した。この負極ペレットを炭素を導電フィラーとする導電性樹脂接着剤(導電ペースト)から成る正極集電体6により正極ケース7に接着し、150℃で8時間減圧乾燥したものを用いた。

【0055】本実施例では負極に添加したそれぞれ炭素質材料A1~A15を用いた電池B1~B15をそれぞれ作製した。作製した電池は室温で1週間放置エージング後、下記の充放電試験を実施した。このエージングによって、負極のリチウム-負極ペレット積層電極は電池内で非水電解液に触れることにより一種の局所電池を形成し、積層されたリチウムフォイルは自己放電し、負極のSiO中に吸蔵されたリチウムを含有するケイ素の酸化物LiXSiOを生成した。

【0056】これらの電池を0.2mA/ cm^2 の定電流で、充電の終止電圧3.3Vもしくは充電終止時間36時間、放電の終止電圧2.0Vの条件で充電サイクルを行った。このとき2サイクル目の放電容量を表3に示した。なお、充放電サイクルは放電からスタートした。

【表3】

No.	放電容量 (mAh)
B-1	3.122
B-2	3.049
B-3	3.019
B-4	2.950
B-5	3.039
B-6	0.404
B-7	2.647
B-8	3.152
B-9	3.046
B-10	3.027
B-11	3.365
B-12	3.252
B-13	3.232
B-14	3.232
B-15	3.108

表3から明らかなように、用いた炭素質材料の単位面積当たりの表面積が大きいほど放電容量が大きいかいこうがある。これは用いた電極活物質と導電助剤の接触の機会がその比表面積により増大し、活物質の利用率が向上するためと思われる。また、熱膨張化していない人造黒鉛、熱膨張化していない天然の鱗片状黒鉛、熱膨張化黒鉛のそれぞれにおいて粒径が小さい方がより放電容量が多くなる傾向がある。また、これは単に粒径が小さくなったことにより比表面積があがったためのみではなく、炭素質材料の粒子径が小さくなることで電子伝導に関与する炭素質材料の結晶子のa軸やb軸との界面の表れる率が高まったことによると考えられる。炭素質材料のd002面のX線回折ピークはブロードになる傾向が強いが、その誤差範囲内においてd002面の面間隔は0.333~0.340nmに分布することが黒鉛の理論面間隔に近く電子伝導性に優れるものと考えられる。また、結晶のC軸方向は電子伝導性には寄与しにくいと考えられるが、結晶子(Lc)の大きさは結晶そのものの安定性に寄与するものと考えられ、Lcは40~500nmの範囲であればよいことが解る。また、電子伝導に関与する炭素質材料の結晶子のa軸やb軸方向に粒界などの電子伝導の連続*

*性を阻害する因子が存在することは好ましくないため、Laはより大きい方が好ましく、本実験からLaは40~500nmの範囲であることが好ましい。

【0057】(実施例2) 本実施例は実施例1の負極3中の導電助剤として表2中のA8を用い、正極5中の導電助剤として表2中のA3を用い、電解質の溶媒としては表1中のE1からE5を用いた。その他は実施例1と同様にして電池を作製した。電解質溶媒として表1中のE1を用いた電池をC1およびC2、表1中のE2を用いた電池をC3およびC4、表1中のE3を用いた電池をC5およびC6、表1中のE4を用いた電池をC7およびC8、表1中のE5を用いた電池をC9およびC10とする。実施例1と同様にそれぞれの電池を室温中でエージングし、さらにC2、C4、C6、C8、C10の電池はさらに60℃の恒温条件下で20間保管した。C1~C10の電池を実施例1と同様な条件で充放電サイクルし、このときの2サイクル目の放電容量を表4に示した。

【0058】

【表4】

25

26

用いた電解質 の溶媒	電池	室温保管後の 放電容量 (mAh)	電池	60℃保存後の 放電容量 (mAh)
E 1	C-1	1.961	C-2	0
E 2	C-3	3.036	C-4	0
E 3	C-5	3.132	C-6	2.596
E 4	C-7	1.185	C-8	0
E 5	C-9	3.152	C-10	2.615

これより、本発明の炭素材料と適当な電解液を組み合わせることにおいて、高容量の放電容量を得ることができる。特に、環状炭酸エステルと鎖状カーボネートを同時に用いることで、電極上で電池反応以外の副反応を抑制し、信頼性の向上した電池を作製することができた。

【0059】

【発明の効果】本発明は、以上説明したような少なくとも正極、負極およびリチウムイオン導電性の非水電解質を具備する非水電解質二次電池において、正極または負極の少なくともいずれか一方の電極は電極活物質と共に炭素質材料を含有し、該炭素質材料として比表面積（BET法）が $5\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $1\sim 50\mu\text{m}$ の範囲、X線回折における面間隔 $d(002)$ が $0.333\sim 0.340\text{nm}$ 、結晶子の大きさが c 軸方向（ L_c ）で $40\sim 500\text{nm}$ 、 a 軸方向（ L_a ）で $40\sim 500\text{nm}$ である天然鱗片状黒鉛または*

*は膨張化黒鉛を用いたことにより放電容量の優れ、さらに適当な電解質と組み合わせることによって電極上で電池反応以外の副反応を抑制し、信頼性の向上した二次電池を得ることができる。

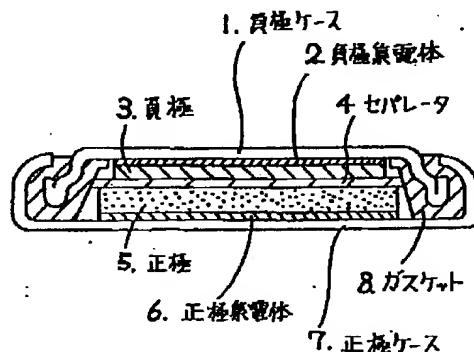
【図面の簡単な説明】

【図1】電池の断面図を示す図である。

【符号の説明】

- 1 負極ケース
- 2 負極集電体
- 3 負極
- 4 セパレーター
- 5 正極
- 6 正極集電体
- 7 正極ケース
- 8 ガスケット

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年3月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極およびリチウムイオン導電性

の非水電解質を具備する非水電解質二次電池において、正極または負極のいずれか一方が電極活物質と、BET法による比表面積が 4 から $40\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が 1 から $150\mu\text{m}$ 、X線回折による面間隔 $d(002)$ が 0.333 から 0.340nm である黒鉛を有する非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記黒鉛が結晶子の大きさが c 軸方向（ L_c ）が 30 から 500nm 、 a 軸方向（ L_a ）が 4

0から500nmの天然鱗片状黒鉛または膨張化黒鉛である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 溶媒として環状炭酸エステル類と鎖状エーテル類を含む請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 負極活物質は、リチウムイオンを収蔵および放出可能な周期律表のIIIB族、IVB族および遷移金属の中から選ばれる少なくとも一種以上の元素を含む酸化物である請求項1記載の非水電解質。

【請求項5】 前記酸化物が、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Si}_{1-y}\text{O}_z$ 、ただし $0 \leq x < 10$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < z \leq 4$ 、Mはリチウムとケイ素を除く金属および非金属から選ばれる一種

以上の元素、の組成式で表されることを特徴とする請求項4記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 負極活物質として、組成式 $\text{Li}_x\text{TbLcO}_d$ 、ただしLは周期律表のIIIB族およびIVB族の金属元素および類金属、アルカリ土類金属、Ti、Mn、CuおよびZnの金属の中から選ばれる一種以上の元素、Tは一種以上の遷移金属元素、 $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq b + c \leq 1.3$ 、 $0 \leq c$ 、 $1.7 \leq d \leq 2.5$ で示される複合酸化物である請求項1記載の非水電解質二次電池。

フロントページの続き

(72)発明者 田原 謙介

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコー電子工業株式会社内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery possessing a positive electrode, a negative electrode, and the nonaqueous electrolyte of lithium ion conductivity Even if there are few positive electrodes or negative electrodes, one of electrodes contains a carbonaceous ingredient with an electrode active material. The range whose specific surface area (BET adsorption method) is 5-50m²/g and whose mean particle diameter is 1-50 micrometers as this carbonaceous ingredient, The nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which the spacing d in an X diffraction (002) is characterized by the magnitude of 0.333-0.340nm and microcrystal using the natural scale-like graphite or expansion-sized graphite which is 40-500nm in c shaft orientations (Lc) by 40-500nm and a shaft orientations (La).
 [Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by including the mixed solvent of annular carbonates and chain-like ether as said solvent.

[Claim 3] Said negative-electrode active material is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 or 2 characterized by being the oxide which is chosen from the IIIB group of the periodic table who emits [occlusion and] a lithium ion, an IVB group, and transition metals, and which contains the element more than a kind at least.

[Claim 4] Claim 1 characterized by what is expressed with the empirical formula of LixMySi1-yOz (element more than a kind as which 0<x, 0<Y<1, 0<z<=4, and M are chosen from the metal and nonmetal except a lithium and silicon) thru/or 3 publications are in the oxide used as said negative-electrode active material, it is worn, and it is the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of one **.

[Claim 5] as said positive active material -- an empirical formula LiaTbLcOd (however, L -- the metal of 3B group of the periodic table, and 4B group, and a kind metal --) it was chosen from the inside from **, such as metals, such as alkaline earth metal, and Ti, Mn, Cu, Zn, -- at least -- the element more than a kind -- T is a transition-metals element more than a kind, and claims 1 or 3 thru/or 5 publications by which it is being [it / the multiple oxide shown by 0<a<=1.15 0.8 <=b+c<=1.3, 0<c, and 1.7<=d<=2.5] characterized are in a, b, c, and d, respectively, and it rubs, and is the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of one **.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention uses as an electrode active material the matter which can occlusion emit a lithium ion, and relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the nonaqueous solution of lithium ion conductivity.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, miniaturization [of the portable electronic device of a video camera, the pocket mold CD, a cellular phone, PDA, a notebook computer, etc.], lightweight-izing, and high performance-ization is progressing. The rechargeable battery with the high safety which was excellent in high capacity and a heavy-loading property is needed for the power source of these portable electronic devices. Although the seal lead accumulator and the nickel cadmium battery have been used as a rechargeable battery corresponding to such an object, the rechargeable lithium-ion battery has resulted in utilization as a nickel hydrogen battery or a nonaqueous electrolyte rechargeable battery as a cell with a more high energy density.

[0003] A nonaqueous electrolyte rechargeable battery has well-known oxide, chalcogen ghost, or conductive polymer etc. which has the single dimension chain structure as positive active material which can occlusion emit a lithium ion, the 2-dimensional layer structure, three-dimensions skeletal structure, amorphous structure, etc., using what dissolved lithium salt in the non-aqueous solvent as an electrolyte. The rechargeable lithium-ion battery which used insertion and the carbonaceous ingredient which can carry out ejection and insertion has been proposed by the lithium secondary battery using an alloy and negative-electrode active material of a metal lithium metallurgy group lithium and other metals, such as aluminum, Sn, and Pb, in the lithium ion as a negative-electrode active material of these nonaqueous electrolyte rechargeable batteries. In these nonaqueous electrolyte rechargeable batteries, in order not to use water for the electrolytic solution, the cell in which the charge and discharge of the high tension more than the electrolysis electrical potential difference of water are possible can be designed, and there is an advantage referred to as being able to raise an energy density easily.

[0004] However, when a metal lithium is used for a negative electrode, charge-and-discharge effectiveness is low and, moreover, there is a fault with the short count (cycle) life of charge and discharge. It is thought that this cause has the large place depended on degradation of the lithium by the reaction of the lithium and the electrolytic solution which are a negative electrode. That is, in case the lithium which dissolved into the electrolytic solution as a lithium ion at the time of discharge deposits at the time of charge, it reacts with a solvent, and a part of the front face is inactivated. Moreover, if charge and discharge are repeated, a dendrite-like (arborescence) lithium will be generated, it will deposit in the shape of a corpuscle, or the phenomenon of a lithium ****ing from a charge collector will arise. The lithium metallic crystal which grew especially in the shape of a dendrite breaks through a separator, causes a short circuit between forward negative electrodes, and has been the failure of utilization in the field of safety. Although the approach using a lithium alloy (aluminum, aluminum-Mn (US 4,820,599), aluminum-Mg (JP,57-98977,A), aluminum-Sn (JP,63-6,742,A), aluminum-In, and aluminum-Cd (JP,1-144,573,A) as the cure is proposed, since an energy density is small as compared with a metal lithium and the lithium metal is used, it is not essential solution. On the other hand, using the matter which intercalates lithium ions, such as a molybdenum dioxide, a tungsten dioxide (journal OBU electrochemical SOSAIATI, 134 volumes, 638 pages, 1987), and 2 titanium sulfides (U.S. Pat. No. 4,983,476 number), as a negative-electrode active material was shown. Since a metal lithium was not used for these, although the improvement was expected, the performance degradation of safety by the charge-and-discharge cycle was large.

[0005] this invention persons used as the negative-electrode active material various oxides, such as silicon which can occlusion emit a lithium ion, tin, and transition metals, etc., the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which was with the multiple oxide in which a presentation is shown by $\text{Li}_2\text{TbLcO}_d$ as positive active material was made as an experiment, and it found out that the cell of high capacity could be offered. one or more kinds of transition metals with which T was chosen from Co, nickel, Mn, Fe, V, W, Nb, Ti, etc. -- L The metal of 3B group of the periodic table, and 4B group and a kind metal, alkaline earth metal, it was chosen from the inside from **, such as metals, such as Ti, Mn, Cu, and Zn, -- at least -- the element more than a kind -- a, b, and c are $0 < a \leq 1.15$, $0.8 \leq b+c \leq 1.3$, and a multiple oxide (Japanese Patent Application No. 3-253921, this 5- 162958, said 7 -156547 reference) that is $1.7 \leq d \leq 2.5$, respectively.

Generally, the metallic oxide used as an active material which participates in electrochemical reaction within a cell has added the electric conduction assistant in order to give the electronic conduction nature between the charge collector of an electrode, and a cell active material particle, since electronic conduction nature has many scarce things, and improvement in a charge-and-discharge property is in drawing. Although the internal resistance of a cell can be reduced by raising electronic conductivity if the mixing ratio of an electric conduction assistant is made high into an electrode active material, in the electrode volume to which it was restricted in the cell container, the fill of an electrode active material decreases and the discharge capacity of a cell falls. On the other hand, if the mixing ratio of an electric conduction assistant is lessened, on the occasion of charge and discharge, the utilization factor of an electrode active material will decrease at the same time the internal resistance of a cell increases, although the fill of an electrode active material can be made [many].

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In this kind using the electrode which carries out occlusion bleedoff of the lithium ion by the cell reaction of cell, the volume change according [this active material particle] to swelling and contraction in connection with the intercalation of a lithium ion and a day intercalation or occlusion, and bleedoff in an electrode active material is repeated. Even when such a volume change arises, it is necessary to secure electronic conduction nature between an electrode active material and current collection material. When using as a negative-electrode active material especially various oxide, such as silicon which can occlusion emit a lithium

ion, tin, and transition metals, etc., as compared with ingredients, such as a manganese dioxide conventionally used as an active material of a lithium cell, there is much what has the large volume change of the electrode active material accompanying occlusion bleedoff of a lithium ion. When such matter is used for an electrode active material, conductivity is secured, and it has been an important technical problem to raise the utilization factor of an active material, in order to offer the nonaqueous rechargeable battery which is a high energy consistency and was excellent in the cycle property.

[0007] Moreover, gamma-butyl lactone and the sulfolane which have the high dielectric constant generally known considering a crystalline high graphite and graphite carbon as a solvent of a nonaqueous electrolyte, When it uses in independent solvents, such as propylene carbonate and butylene carbonate, even if it is operating the potential of an electrode in the potential window of those electrolytes. An electrolyte decomposes below into 1V (vs. Li/Li+) in respect of a carbonaceous material list, and the problem that coats, such as a hydrocarbon, generate to a carbonaceous material-list side arises at the same time it generates gas, such as carbon dioxide gas and hydrocarbons. It generates at the time of preservation of the cell setting up was finished, and an activity, and side reaction, such as these generation of gas, needs relief of such side reaction.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery built over this invention in order to attain the above-mentioned object. It has a carbonaceous ingredient in order to give electronic conductivity with an electrode active material, and said carbonaceous ingredient consists of a high carbonaceous particle of an anisotropy with high degree of crystallinity. The specific surface area (BET adsorption method) of said carbonaceous ingredient by 4-50m²/g. In the range the mean particle diameter of whose is 1-50 micrometers, the spacing d in an X diffraction (002) by 0.333-0.340nm. The magnitude of microcrystal is using the natural scale-like graphite or expansion-sized graphite which is 40-500nm by 30-500nm and a shaft orientations (La) by c shaft orientations (Lc).

[0009]

[Embodiment of the Invention] As a carbonaceous ingredient, the origin can use either a natural graphite or an artificial graphite. A natural graphite can be classified into a scale-like graphite, flaky graphite, and an earthy graphite according to the configuration of a carbon particle, and, as for the carbonaceous ingredient of this invention, it is more desirable to use a scale-like graphite also in it. Although a natural graphite produces the difference in some physical properties by the place of production again, it is not limited to it. For example, in the case of a scale-like graphite, China, Madagascar, North Korea, Brazil, India, the Soviet Union, Zimbabwe, India, etc. are mentioned. It can be used by management of the chemical treatment according the ingredient of these places of production to physical processing of floating screening, a classification, etc., an acid, or a base etc. being made, without being specified as a place of production.

[0010] When using an artificial graphite as a carbonaceous ingredient, what was obtained by pyrolyzing them at 1200 degrees C - 3000 degrees C, using hydrocarbons, such as petroleum coke, pitch coke, methane, a propane, benzene, and acetylene, a cellulose, the poly AKURIRO tolyl (PAN), pitch system fiber, etc. as the start raw material is good, and it is desirable to process at the graphitization temperature of 2500 degrees C - 3000 degrees C more preferably. The cellulose carbon used for the purpose of a lithium intercalation with the negative electrode of a lithium ion battery in an artificial graphite (cellulose carbon), Polymer carbon (polymer Carbon), glassy carbon (gullassy carbon), Vitrified hard carbon, such as vitro carbon (vitro carbon), Unless the thing and mesophase system carbon fiber which graphitized the meso fuze microsphere generated in the liquid-phase-carbonization process of pitches, and its powder can expansion--ization-process the carbonaceous ingredient, it is not suitable to use it for this invention. Expansion-sized processing means carrying out cleavage between this crystal layer of CIC, or of the grain boundary here by making CIC (carbon intercalation compound) into reaction intermediate using strong acid, and adding a rapid thermal shock. It is desirable to use the concentrated sulfuric acid of 2 M/L extent for production of CIC, and the heating temperature of a thermal shock has desirable 600-1200 degrees C, and is more preferably desirable. [of 800-1000 degrees C]

[0011] As for the common particle size (D50%) of this carbonaceous ingredient, it is desirable to use a 1-50-micrometer thing. The thing of the range of D10%=2.0-5.0micrometer, D50%=4.5-15micrometer, and D90%=10-40micrometer which the particle size distribution do for a thing activity is more desirable. Here, the cumulative size distribution by the volume shows particle size distribution. For example, the particle size distribution of the particle of a carbonaceous ingredient show that it is in the range whose particle size from which the addition volume becomes 10% of the whole is 1 micrometer - 5.0 micrometers in D10%=1-10micrometer. Particle size distribution are prescribed by grinding of a carbonaceous ingredient and the conditions of a classification used as a raw material. By combining two or more carbonaceous ingredients with which the classes of raw material differ, the carbonaceous ingredient which has the above-mentioned particle size distribution may be produced. Moreover, in case that the lot distributes normally produces an electrode, the configuration of particle size distribution raises the dispersibility of the matter which constitutes an electrode, and although it is more desirable, it does not limit it to it about the configuration of distribution, and the number of crests from the ability of homogeneity production to be carried out. The mean particle diameter generally known is D50% said here, and many what has a small particle size is contained for D50%, the moldability at the time of electrode molding is bad, restoration nature becomes low, and the energy density of the unit volume neighborhood becomes low, and it is not desirable. [of a thing 1 micrometer or less] Moreover, many what has a big particle size is contained for D50%, an electrode active material and contact nature fall, and a thing 50 micrometers or more is not desirable. Particle size distribution can use a laser-light-scattering method or a laser optical diffraction method for a single function or the combined particle-size-distribution measuring device.

[0012] It is the object that the carbonaceous ingredient in this invention gives electronic conduction nature to an active material. Generally, a carbonaceous ingredient carries out covalent bond with the carbon atom firm within a layer arranged to the hexagon, and forms between layers the layer lattice structure (hexagon-head mesh plane structure) which overlapped by the weak van der waals binding. It is supposed that the electronic conduction nature of a carbonaceous ingredient is based on the pi electron which forms the van der waals binding, and the distance between layers of a hexagon-head mesh plane is one of the factors which show the physical properties of a carbonaceous ingredient. Here, the occlusion and the bleedoff, lithium intercalation, or day intercalation of a lithium ion to the multiple oxide in which various oxide, such as silicon, tin, and transition metals, etc. and a presentation are shown by Li₂TbLcOd can have priority and advance, and the carbonaceous ingredient chosen by this invention must not bar those reactions. For example, it is not desirable to exist in a carbonaceous ingredient in the **** direction rather than the potential from which the potential which carries out the intercalation of the lithium ion to a carbon material when it is going to perform an intercalation produces the occlusion or the intercalation of a lithium ion to various oxide, such as silicon, tin, and transition metals, etc. Therefore, the spacing d in the X diffraction of a carbonaceous ingredient (002) needs to be narrower than the ionic radius of a lithium ion, and, as for Spacing d (002), what is distributed over the range carried out 0.333-0.365nm, and is more preferably distributed over the range of 0.333-0.340nm is good.

[0013] The carbonaceous ingredient is having the crystal structure to which how many layer thing hexagon-head mesh plane was piled up, and when the direction of breadth of c axis and a hexagon-head mesh plane is made into an a-axis for the direction of a laminating of the hexagon-head mesh plane, the magnitude of microcrystal is called L_c and L_a , respectively. while the value of the diameter of microcrystal (L_c , L_a) becomes large as the microcrystal of a carbonaceous ingredient progresses -- that of physical properties, such as electronic conduction, -- that of shaft orientations -- things -- an anisotropy will become remarkable.

[0014] Therefore, it is desirable that it is the range whose magnitude (L_c) of the microcrystal of c shaft orientations of the carbonaceous ingredient which have and is by this invention is 40-500nm, and what is more preferably distributed over 50-200nm is good. Moreover, it is desirable that it is the range whose magnitude (L_a) of the microcrystal of a shaft orientations is 40-500nm, and what is more preferably distributed over 45-200nm is good. Generally the specific surface area of a carbonaceous ingredient changes with extent and process ingredients of graphitization, and the specific surface area by the BET adsorption method is 0.1 - about 1500m²/g. Especially the carbon black classified according to furnace black, channel black, thermal black, and lamp black has a large specific surface area by unique particle shape. Although specific surface area changes also with classes of carbonaceous ingredient to be used, even if it is the same carbonaceous ingredient, it changes also with degrees of distribution of the particle size after passing through a grinding process. As for the carbonaceous ingredient which have and is by this invention, it is desirable that specific surface area (BET adsorption method) is distributed over 5-50m²/g, and what is more preferably distributed over 10-35m²/g is good. Although it is presumed because contact to an electrode active material becomes scarce when using a particle with a specific surface area smaller than 5m²/g, for a pile reason, resistance of an electrode is not greatly desirable to ejection in a current. Moreover, when using a particle with a larger specific surface area than 50m²/g, the moldability at the time of electrode molding is bad, and restoration nature becomes low, the energy density of the unit volume neighborhood becomes low, and it is not desirable. Here, specific surface area was measured by the approach (BET adsorption method) of computing from the nitrogen molecular weight which sticks to the sample front face cooled with liquid nitrogen.

[0015] Association with the non-formed carbon or the heteroatom which will be in the share condition of being located around the aliphatic series chain in the grain boundary or a stratification plane as for a carbonaceous ingredient may exist. Those non-formed carbon and heteroatoms are considered to be the cause which triggers side reaction with the electrolytic solution. In order to remove them, as for the carbonaceous ingredient which have and is by this invention, it is desirable to use an acid and a base, or the heat-treated thing. those processings are independent -- or it can use together and expansion-ized processing is also included. Thermal-expansion--ization-processing is more desirable even if the carbonaceous ingredient of this invention is a natural graphite or an artificial graphite.

[0016] As an example of the positive active material used for this invention, conjugated-system giant molecules, such as inorganic compounds, such as transition-metals oxide containing alkali metal and transition-metals chalcogen (an iron sulfide, 2 titanium sulfides, molybdenum disulfide, 3 sulfuration niobium, etc.), polyacetylene, poly para-phenylene, polyphenylene vinylene, the poly aniline, polypyrrole, and the poly thiophene, the crosslinked polymer which has a disulfide bond, a thionyl chloride, intercalated graphite, etc. can mention the positive electrode used in the usual rechargeable battery. In these, a lithium content transition-metals oxide is desirable. The desirable lithium content transition-metals oxide used by this invention can be expressed with an empirical formula Li_aTbLcO_2 , and although the stoichiometric presentation $a=1$ is a criterion in heating composition, as for the amount a of Li(s), $0 < a \leq 1.15$ is possible by an electrochemical intercalation, a day intercalation, etc. in which about **15% of indeterminate ratio presentation is also possible. As transition metals T, Co, nickel, Fe, Mn, Cr, V, etc. are desirable, the charge-and-discharge property is excellent in especially Co and nickel, and they are desirable. As the amount c of boron and/or silicon, and an amount b of transition metals T, the effectiveness to reduction of polarization at the time of charge and discharge (internal resistance), the improvement in a cycle property, etc. is remarkable in $0 < c$ and $0.85 \leq b+c \leq 1.3$, and it is desirable. On the other hand, since it will fall to reverse if the charge-and-discharge capacity for every cycle has too many amounts c of boron and/or silicon, and it serves as max in $0 < c \leq 0.5$, especially this range is desirable.

[0017] The multiple oxide Li_aTbLcO_2 used by this invention is compoundable as follows. That is, salts, such as each simple substance of Lithium Li, transition metals T, and Element L or each oxide, a hydroxide or a carbonate, and a nitrate, are mixed by the predetermined ratio, and, therefore, it is obtained by the temperature more than 600-degreeC in an ambient atmosphere which has the inside of air, or oxygen, and carrying out heating baking at the temperature of 700-900-degreeC preferably. When using those oxides or the compound which has oxygen as supply sources, such as Li, T, and L, it is also possible to carry out heating composition in an inert atmosphere. Although heating time is usually enough in 4 - 50 hours, in order to promote a synthetic reaction and to raise homogeneity, it is effective to repeat the process of baking, cooling, and grinding mixing several times.

[0018] The average grain size of the positive active material used by this invention has desirable 500 micrometers or less, and its 50-0.1 micrometers 100 micrometers or less are especially more preferably good. As for the gestalt of an active material, it is desirable that consisting of the with a 1-micron or more mean particle diameter [20 micron or less] primary particle aggregate with which a with a 0.1-micron or more mean particle diameter [2.5 micron or less] primary particle gathers and changes consists of the with a 3.5-micron or more mean particle diameter [9.5 micron or less] primary particle aggregate with which a with a 0.1-micron or more mean particle diameter [2.5 micron or less] primary particle gathers and changes preferably desirable especially. Furthermore, in the above-mentioned primary particle aggregate, it is 85% or more of a whole product that 80% or more of a whole product is the 1-micron or more particle size of 15 microns or less desirable still more preferably, and it is 90% or more of a whole product still more preferably. 0.05-100m²/g of specific surface area is desirable, and 0.1-50m²/g, especially its 0.1-30m²/g are more preferably good.

[0019] Moreover, the positive active material of this invention can mix two or more kinds, and can also be used. It can apply, when the electrical-potential-difference range to be used is changed or an electrical potential difference detects the residue of capacity. The alloy or oxide of an element more than a kind chosen from B, B, and transition metals which are the periodic table as a negative-electrode active material of this kind of cell which can occlusion emit a lithium ion" is desirable, and especially the oxide of silicon is desirable. The oxide of silicon is expressed with an empirical formula Li_xSiO_y , and can use the matter which consists of the lithium content silicon oxide the lithium content x and whose amount y of oxygen are $1.5 < x \leq 4$ and $0 < y < 2$, respectively and which can be lithium ion occlusion emitted. That is, a lithium is contained in the crystal structure and in amorphous structure, and the multiple oxide in which y which x which is the oxide of the silicon which emits [occlusion and] a lithium ion, and is the ratio of the lithium atomic number to a silicon atomic number is 1.5 or more and 4.0 or less, and is the ratio of the oxygen atomic number to a silicon atomic number has a larger and presentation smaller than 2 than 0 according to electrochemical reaction in nonaqueous electrolyte is used. Although it is desirable that it is mainly ion as for the condition of the lithium in the inside of this multiple oxide, definition is not necessarily carried out.

[0020] As the desirable manufacture approach of this lithium content silicon oxide (however, $1.5 < x \leq 4$, $0 < y < 2$) Li_xSiO_y used as a negative-electrode active material of this invention cell, although two kinds of following approaches are raised, definition is not carried out

to these. A primary method is the approach of heat-treating in the ambient atmosphere which controlled the amount of oxygen so that the inside of an inert atmosphere and the non-oxidizing quality ambient atmosphere of the vacuum middle class or silicon, and a lithium changed with a predetermined oxidation number, and using as the multiple oxide of silicon and a lithium, mixing the simple substances or those compounds of silicon and a lithium by the predetermined mole ratio, or mixing. The compound which generates each oxide by [like **, such as a salt or organic compounds, such as each oxide, a hydroxide or a carbonate, and a nitrate,] heat-treating each in a non-oxidizing atmosphere as each compound of the silicon used as a start raw material and a lithium is desirable. After dissolving or distributing these raw materials besides the approach of blending the powder of each raw material dryly directly to water, alcohol, or other solvents and making it mix or react to homogeneity in a solution as the mixed approach of these start raw materials, the various approaches of **, such as the approach of vapor-depositing or depositing the approaches of drying and these raw materials by turns atomizing or ionizing by heating, an electromagnetic wave, light, etc., and simultaneous, are possible. Thus, although the temperature of heat treatment performed while mixing changes also with a start raw material or heat treatment ambient atmospheres after mixing a raw material or, it can compound above 400-degreeC and the temperature more than 600-degreeC is preferably good. On the other hand, in the inside of an inert atmosphere, or the vacuum middle class, since disproportionation may be carried out to the silicon oxide of the silicon and tetravalence in the temperature more than 800-degreeC, in such a case, the temperature of 600-800-degreeC is desirable.

[0021] In the combination of these start raw materials, as feed of a lithium, lithium oxide Li_2O , The lithium compound which generates lithium oxide by heat treatment like **, such as salts, those hydrates, etc. of lithium-hydroxide LiOH , Li_2CO_3 , or LiNO_3 grade, is used. In using low-grade oxide SiO_y (however, $0 < y < 2$) of a silicon simple substance or silicon as a supply source of silicon Manufacture is especially easy and desirable. [that it can compound by heat-treating those mixture in the ambient atmosphere which refused oxygen like the inside of an inert atmosphere, or the vacuum middle class, and is easy to carry out control of the amount of oxygen in a heat treatment ambient atmosphere, or oxygen tension]

[0022] Moreover, when a lithium hydroxide etc. is used as the case where various kinds of silicic acids which have hydrogen as a compound of silicon are used for a start raw material, or a lithium compound, hydrogen does not **** thoroughly by heat-treatment, but it remains in part into the product after heat treatment, and a lithium and hydrogen are able to live together and it is contained in this invention. With furthermore, a lithium or its compound and silicon, or its compound Other alkali metal, such as sodium, a potassium, and a rubidium, magnesium, Alkaline earth metals, such as calcium, and/or iron, nickel, cobalt, Manganese, vanadium, titanium, niobium, a tungsten, molybdenum, Copper, zinc, tin, lead, aluminum, an indium, a bismuth, a gallium, By adding, mixing and heat-treating simple substances or those compounds of the metal of others of **, such as germanium, carbon, boron, nitrogen, and Lynn, or a nonmetallic element etc. The metals or nonmetals other than these lithiums can also be made to coexist with a lithium and silicon, and it is contained in this invention also in these cases.

[0023] Thus, this can be used for the obtained lithium content silicon oxide as a negative-electrode active material, remaining as it is or after processing a grinding particle size regulation, a granulation, etc. as occasion demands. Moreover, it depends on an electrochemical reaction with the matter containing this lithium content silicon oxide, a lithium, or a lithium like the second following approach, and what increases or decreased the lithium content may be used as a negative-electrode active material by carrying out occlusion of the lithium ion to this lithium content silicon oxide further, or making a lithium ion emit to reverse from this multiple oxide.

[0024] The second approach is an approach of obtaining the low-grade oxide Li_xSiO_y of the silicon which depends on an electrochemical reaction with the matter which compounds beforehand the low-grade oxide SiO_y of the silicon which does not contain a lithium (however, $2 > y > 0$), and contains the obtained low-grade oxide SiO_y , lithium, or lithium of silicon, is made carrying out occlusion of the lithium ion to the low-grade oxide SiO_y of this silicon, and contains a lithium. y besides the thing of the stoichiometric composition of **, such as $\text{SiO}_{1.5}$ (Si_2O_3), $\text{SiO}_{1.33}$ (Si_3O_4), SiO , and $\text{SiO}_{0.5}$ (Si_2O), is easy to be the thing of a presentation of less than two arbitration as a low-grade oxide SiO_y of such silicon more greatly than 0. Moreover, the low-grade oxide SiO_y of these silicon depends on the following various well-known approaches, and can be manufactured. Namely, the approach of mixing the (1) silicon dioxide SiO_2 and silicon Si by the predetermined mole ratio, and heating in a non-oxidizing atmosphere or a vacuum, (2) How to heat a silicon dioxide SiO_2 in the reducibility gas of hydrogen H_2 grade, and carry out specified quantity reduction, (3) How to mix with the carbon C metallurgy group of the specified quantity etc., heat a silicon dioxide SiO_2 , and carry out specified quantity reduction, (4) A pyrogenetic reaction, the CVD method which carries out a plasma decomposition reaction, or a plasma-CVD method is ** about the approach and the silicon compound gas of (5) silane SiH_4 grade which heat silicon Si with oxygen gas or an oxide, and carry out specified quantity oxidation, and the mixed gas of oxygen O_2 .

[0025] To the low-grade oxide SiO_y of this silicon, with silicon, moreover, hydrogen and sodium, Alkaline earth metal and/or iron, such as alkali metal, such as a potassium and a rubidium, magnesium, and calcium, Nickel, cobalt, manganese, vanadium, titanium, niobium, a tungsten, Other metals or nonmetallic elements of **, such as molybdenum, copper, zinc, tin, lead, aluminum, an indium, a bismuth, a gallium, germanium, carbon, boron, nitrogen, and Lynn, can also be made to contain, and it is contained in this invention also in these cases.

[0026] The occlusion of the lithium ion which depends on the electrochemical reaction to the low-grade oxide SiO_y of this silicon is in an after [cell assembly] cell, or can be performed within a cell and out of a cell in the way of a cell production process, and can specifically be performed as follows. What fabricated the mixture in the predetermined configuration is used as one electrode (operation pole). namely, mixing with the low-grade oxide of (1) this silicon or them and an electric conduction agent, a binder, etc. -- Make two electrodes the matter containing a metal lithium or a lithium counter in contact with the nonaqueous electrolyte of lithium ion conductivity as another electrode (counter electrode), and an electrochemistry cel is constituted. It energizes with the suitable current for the direction in which an operation pole carries out a cathode reaction, and occlusion of the lithium ion is electrochemically carried out to the low-grade oxide of this silicon. It uses as a negative-electrode active material which constitutes a negative electrode by using this obtained operation pole as a negative electrode as it is, and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery is constituted. (2) mixing with the low-grade oxide of this silicon or them and an electric conduction agent, a binder, etc. -- include in a nonaqueous electrolyte rechargeable battery by using as a negative electrode what fabricated the mixture in the predetermined configuration, and stuck the alloy of a lithium or a lithium etc. to this by pressure, or was contacted, and was used as the laminating electrode. The approach by which self-discharge of a kind of local battery is formed and carried out, and occlusion of the lithium is electrochemically carried out to the low-grade oxide of this silicon when this laminating electrode touches an electrolyte within a cell. (3) Use the low-grade oxide of this silicon as a negative-electrode active material, contain a lithium and constitute the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the matter which can occlusion emit a lithium ion as positive active material. The approach by which occlusion of the lithium ion emitted from the positive electrode by charging as a cell at the

time of an activity is carried out to the low-grade oxide of this silicon.

[0027] The compounding ratio of the electrode component in this invention is made so much into 1 - 70 % of the weight 30 to 95% of the weight as an electrode active material at the AUW of each electrode as a carbonaceous ingredient used as an electric conduction assistant. A mixing ratio changes with the volume change of occlusion bleedoff of the lithium ion of an active material, electrical conductivity, electrode configurations, etc. When the presentation of an electrode active material considers as transition-metals oxides shown by LiTbLcOd , such as a multiple oxide and a manganese dioxide, it is more desirable to use in 2 - 15% of the weight of the range as a carbonaceous ingredient 75 to 95% of the weight as an electrode active material. When various oxides, such as silicon, tin, and transition metals, etc. are used as an electrode active material, a carbonaceous ingredient has [an electrode active material] 70 - 30 % of the weight more desirable [moreover,] 30 to 70% of the weight. The polymer which has not ** limited especially although the thing of a binder insoluble to the electrolytic solution is desirable but polysaccharide, thermoplastics, thermosetting resin, and rubber elasticity can be used as one sort or such mixture, or a copolymer.

[0028] For example, the gum arabic of a rubber system, tragacanth gum, kadaya gum, locust bean rubber, guar rubber, etc. are raised with the starch of a starch system, the modified starch, a dextrin, the methyl cellulose of a cellulose type, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylcellulose, a regenerated cellulose, diacetyl cellulose, a carboxymethyl cellulose (CMC), and a natural product. Polyethylene [of a synthetic-resin system], polypropylene, polyvinyl alcohol, polyacrylamide, polyethylene oxide, polyvinyl-pyrrolidone, vinyl acetate copolymer, acrylic-acid polymer, and ethylene-propylene-diene the copolymer of -3 yuan (EPDM), sulfonation EPDM, a styrene butadiene rubber (SBR), polybutadiene, a fluororubber, polyethylene oxide, polyimide, an epoxy resin, phenol resin, etc. can be used. As a Teflon system polymer, moreover, polytetrafluoroethylene (PTFE) and a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), A tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer (FEP), A tetrafluoroethylene ethylene copolymer (ETFE), polychlorotrifluoroethylene resin (PCTFE), The dispersion of a fluororesin like a chlorotrifluoroethylene ethylene copolymer (ECTFE), polyvinyl fluoride (PVF), and poly vinylidene fluoride (PVdF) and the solution of resin can be used. To the electrolytic solution, the fluororesin is stable, and thermal resistance is also excellent, and it is desirable. PVdF which can be uniquely made a solution also in a fluororesin -- a mixture -- in the production process of an electrode which applies a slurry on a charge collector, since spreading nature is good, it is desirable. Moreover, a water-soluble binder is desirable from the handling being simple, and it is desirable to use an acrylic-acid polymer, a bridge formation mold acrylic-acid polymer, CMC, etc. It is especially desirable that the carboxyl group content in a bridge formation mold acrylic-acid polymer is 50 - 70%.

[0029] Although especially the addition of a binder is not limited, its 1 - 50 % of the weight is desirable. Especially when using for an active material with the large amount of occlusion of a lithium, in order to be accompanied by a structural change or the volume change by charge and discharge, more 5 - 40 % of the weight is desirable. the electrode of this invention -- when carrying out electrode shaping by the approach shown below in a mixture, it can mix or distribute and a reinforcing agent can be used in order to hold the reinforcement after electrode shaping. In the cell constituted as a reinforcing agent, if it is the fibrous ingredient which does not cause a chemical change, anything can be used. Although a fibrous ingredient has the desirable one where electronic conductivity is higher, it does not limit especially. Usually, it is effective to use fiber, such as olefin system polymers, such as polypropylene and polyethylene, glass, and carbon. As magnitude of fiber, 0.1-50 deniers has [0.1-4mm and a size] desirable die length. Especially, 1-3mm and 1-6 deniers are desirable. Although especially the addition of a reinforcing agent is not limited, 0 - 30 % of the weight is desirable.

[0030] An electrode configuration can take various configurations, such as fabricating on the shape of tabular and a film, cylindrical, or a metallic foil, by the target cell. The configuration of a cell is compressed into the configuration of a pellet at the time of coin or a carbon button, and the mixture of positive active material or a negative-electrode active material is mainly used. Moreover, the electrode fabricated in the shape of a sheet may be pierced and used at the time of thin coin or a carbon button. The thickness and the diameter of the pellet are decided with the magnitude of a cell. moreover, the electrode pole which mixed the electrode active material, electric conduction assistant, and binder of a positive electrode or a negative electrode, add water or a nonaqueous solvent, be made to distribute, and be made into the shape of a slurry when the configurations of a cell be a sheet, a cylinder, and an angle -- it be effective to apply, and for it to be dry and compress and to mainly use a mixture by a certain approach, on a charge collector. The process of an electrode can be dried, it can compress and an electrode can be produced by fabricating in predetermined magnitude. a charge collector top -- an electrode -- although the approach of applying a mixture is raised as an example, it does not limit the approaches of **, such as a spin coat method, a doctor blade method, the reverse roll method, the direct rolling method, a dip method, the squeeze method, the extrusion method, the curtain method, the bar method, and the knife method, to them. Although the coat thickness, die length, and width are decided with the magnitude of a cell, the thickness of a coat is in the condition of having been compressed after desiccation, and especially its 1-2000 micrometers are desirable.

[0031] Although the approach generally adopted can be used for a pellet or the method of pressing a sheet, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable. Although especially press ** is not limited, its 0.2 - 3 t/cm² is desirable. The pressing speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1-50m/. Press temperature has desirable room temperature -200 degree C.

[0032] independent in infrared radiation, the centrifugal force of the low humidity style, and vacuum also including a far infrared region, although it is desirable to use warm air as for the method of drying in the case of drying an electrode -- or you may combine and use. And moreover it is not limited to it, the front face of an electrode active material can be reformed. For example, the front face of a metallic oxide is processed by the esterification agent (JP,55-163,779,A), or processing by the chelating agent by processing (JP,55-163,780,A), the conductive polymer (JP,58-163,188,A, this 59- 14,274), polyethylene oxide, etc. (JP,60-97,561,A) is mentioned. Moreover, the front face of a negative-electrode active material can also be reformed. For example, preparing or (JP,58-111,276,A) processing an ion conductive polymer and a polyacethylene layer by LiCl (JP,58-142,771,A) etc. is mentioned.

[0033] Between each electrode, a separator is used as what isolates a positive electrode and a negative electrode. or [this separator being a porous body without the electronic conduction nature which has a durable fine hole to the electrolytic solution or an electrode active material, and using ingredients, such as polyethylene or polypropylene, independently] -- or it is effective to use the cloth, nonwoven fabric, or porous body used where it carried out the mixed fabric or the coat of other ingredients is carried out on one of ingredients. The aperture of a separator has the effective range generally used as an object for cells. For example, it is effective to use 0.01-10 micrometers. The thickness of SEPARATA has the effective thing which is generally used in the range for cells and which use 5-300 micrometers, for example. A separator is fixed so that a problem may not arise practically in a cell case. Moreover, it is also effective to use the separator to which it considers as a safety practice and ionic permeability is changed with temperature.

[0034] Moreover, it is contained also when a solid polymer electrolyte, an inorganic solid electrolyte, etc. which are mentioned later serve as the function of a separator. A solid polymer electrolyte may not necessarily be limited to it being a solid state at a room temperature, but may be the shape of rubber, and gel. A polymer ingredient, an above-mentioned solid polymer electrolyte, and an above-mentioned inorganic solid electrolyte may be used collectively. It is effective to mix the aprotic polar solvent represented by heterocyclic compounds, chain-like ether, glycol ether, and chain-like carbonate and other organic solvents independently or simultaneous [two or more sorts] to an electrolytic-solution solvent, and to use **. It is good to avoid an independent activity, especially when choosing the annular carbonate which has a high dielectric constant, and to use combining some kinds of solvents.

[0035] With heterocyclic compounds here A tetrahydrofuran (THF), an alkyl tetrahydrofuran, A dialkyl alkyl tetrahydrofuran, an alkoxy tetrahydrofuran, A dialkoxy tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 2-methyl hydronalium furan, 1, 3 dioxolane, alkyl-1, 3-dioxolane, 1, 4-dioxolane, gamma-butyrolactone (GBL), a 2 methyl-gamma-butyrolactone, An acetyl-gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, ethylene carbonate (EC), Propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), a sulfolane, vinylene carbonate, 3-methyl sulfolane, N-methyl pyrrolidone, a thiophene, etc. are raised. With chain-like ether, 1, 2-dimethoxyethane (DME), 1, 2-ethoxy methoxyethane, a methyl jig lime, a methyl TORIGU lime, methyl tetraglyme, ethyl glyme, an ethyl jig lime, a butyl jig lime, etc. are raised. With glycol ether, ethylcellosolve, ethyl carbitol, butyl cellosolve, butyl carbitol, etc. are raised. Dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), dipropyl carbonate, methylethyl carbonate, methylbutyl carbonate, methylpropyl carbonate, methyl isopropyl carbonate, ethyl butyl carbonate, ethyl propyl carbonate, butyl propyl carbonate, etc. are raised as chain-like carbonate. In addition, it is not caught by polar existence, such as a dimethyl aprotic solvent, methyl formate, hexamethylphosphoric triamide, an acetonitrile, dimethylformamide, nitromethane, benzene, toluene, and a hexane, and strength, but an organic solvent can be used.

[0036] If the electrolytic solution which dissolved carbon dioxide gas (CO₂) is used from a viewpoint which suppresses the reductive cleavage of a solvent, it is effective for improvement in capacity and a cycle life. As main impurities which exist in said solvent (non-aqueous solvent), moisture, organic peroxide (for example, glycols, alcohols, and carboxylic acids), etc. are mentioned. Said each impurity forms an insulating coat in the front face of a graphitization object, and it is thought that the interfacial resistance of an electrode is increased. Therefore, there is a possibility of affecting lowering of a cycle life or capacity. Moreover, there is a possibility that the self-discharge at the time of elevated-temperature (60 degrees C or more) storage may also increase. Since it is such, as for said impurity, in the electrolytic solution containing a non-aqueous solvent, decreasing as much as possible is desirable. That moisture is 50 ppm or less and it is 1000 ppm or less organic peroxide as a desirable supporting electrolyte specifically Lithium perchlorate (LiClO₄), A 6 fluoride [phosphoric-acid] lithium (LiPF₆), hexafluorophosphate lithium (LiBF₄), A 6 fluoride arsenic lithium (LiAsF₆), a trifluoro meta-sulfonic-acid lithium (LiCF₃SO₃), One or more sorts of salts, such as lithium salt (electrolyte), such as a bis-trifluoromethylsulfonyl imide lithium [LiN(CF₃SO₂)₂], a thiocyanogen salt, and aluminum fluoride salt, can be used. As for the amount of dissolutions to a non-aqueous solvent, it is desirable to be referred to as 0.5-3.0 mol / l.

[0037] Moreover, the following solid electrolytes can also be used besides the electrolytic solution. It is divided into an inorganic solid electrolyte and an organic solid electrolyte as a solid electrolyte. The nitride of Li, the halogenide, the oxygen acid salt, etc. are well known by the inorganic solid electrolyte. Especially, Li₃N, LiI, Li₅Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH (JP,49-81,899,A), xLi₃PO₄-(1-x) Li₄SiO₄ (JP,59-60,866,A), As Li₂SiS₃ (JP,60-501,731,A), a phosphorus sulfide compound (JP,62-82,665,A), and an electrolyte contained in ***** Alkali metal especially the halogenide of a lithium, a perchlorate, a thiocyanogen salt, hexafluoride salt, lithium fluoride salt, arsenic fluoride salt, aluminum fluoride salt, a trifluoromethyl sulfate, etc. are effective.

[0038] The polymer in which a polyethylene oxide derivative contains this derivative in an organic solid electrolyte (JP,63-135,447,A), The polymer containing a polypropylene oxide derivative or this derivative, the polymer containing an ion dissociable group (JP,62-254,302,A, this 62-254,303, this 63-193,954), the mixture (U.S. Pat. No. 4,792,504 -- said -- 4,830,939 and JP,62-22,375,A -- said -- 62-22,376 -- said -- 63-22,375 -- said -- 63-22,776 and JP,1-95,117,A) of the polymer containing an ion dissociable group, and the above-mentioned aprotic electrolytic solution -- A phosphoric ester polymer (JP,61-256,573,A), the macromolecule matrix material (U.S. Pat. No. 4,822,701 -- said -- 4,830,939, JP,63-239,779,A, and Japanese Patent Application No. 2-30,318 -- said -- 2-78,531) which made the aprotic polar solvent contain is effective. Furthermore, there is also the approach of adding a polyacrylonitrile to the electrolytic solution (JP,62-278,774,A). Moreover, how (JP,60-1,768,A) to use inorganic and an organic solid electrolyte together is also learned.

[0039] Moreover, an additive may be added in order to improve discharge and a charge-and-discharge property. Although you may add directly to an active material, the approach of adding to the electrolytic solution is the most common. For example, toluene, a pyridine (JP,49-108,525,A), a triethyl FOSU fight (JP,47-4,376,A), Triethanolamine (JP,52-72,425,A), cyclic ether (JP,57-152,684,A), Ethylenediamine (JP,58-87,777,A), n-glyme (JP,58-87,778,A), Hexalin acid TORIAMIDO (JP,58-87,779,A), a nitrobenzene derivative (JP,58-214,281,A), Sulfur (JP,59-8,280,A), a quinonimine dye (JP,59-68,184,A), N-permutation oxazolidinone and N and N'-permutation imidazolidinone (JP,59-154,778,A), Ethylene glycol dialkyl ether (JP,59-205,167,A), Quarternary ammonium salt (JP,60-30,065,A), a polyethylene glycol (JP,60-41,773,A), A pyrrole (JP,60-79,677,A), a 2-methoxyethanol (JP,60-89,075,A), AlCl₃ (JP,61-88,466,A), the monomer of a conductive polymer electrode active material (JP,61-161,673,A), The triethylenephosphoramidate (JP,61-208,758,A), trialkylphosphine (JP,62-80,976,A), Morpholine (JP,62-80,977,A), an aryl compound with a carbonyl group (JP,62-86,673,A), Hexamethylphosphoric triamide and 4-alkyl morpholine (JP,62-217,575,A), The bicyclic third class amine (JP,62-217,578,A), oil (JP,62-287,580,A), the fourth class phosphonium salt (JP,63-121,268,A), the third class sulfonium salt (JP,63-121,269,A), etc. can be used.

[0040] Moreover, in order to make the electrolytic solution into incombustibility, a halogen-containing solvent, for example, a carbon tetrachloride, and a 3 fluorination ethylene chloride can be included in the electrolytic solution (JP,48-36,632,A). Moreover, in order to give fitness to elevated-temperature preservation, carbon dioxide gas can be included in the electrolytic solution. (JP,59-134,567,A) The electrolytic solution or an electrolyte can be included in the mixture of a positive electrode or a negative electrode again. For example, the approach of including said ion conductive polymer and nitromethane (JP,48-36,633,A), and the electrolytic solution (JP,57-124,870,A) is learned.

[0041] Although it is desirable for an electrolyte to contain at least one or more sorts of various supporting electrolytes shown above, to be the simple substance or the mixed thing of various solvents or a solid electrolyte, and to be constituted, it is not especially a limited **** thing. It is desirable to contain the annular carbonate which has a high dielectric constant as a solvent of the electrolytic solution, and, as for a carbonate, it is more desirable to combine one or more sorts and to use. When using a carbonate, as for the component, it is more desirable that it is 35 to 65 volume [in / all / a solvent] %. It is still more desirable to contain simultaneously a carbonate annular as an electrolytic-solution solvent and the chain-like ether. In this case, a charge-and-discharge property is excellent at the time of low temperature, and a cycle life is long, and since the ejection and the cone cell of a high current are obtained, it is still more desirable.

[0042] Although impregnation of the electrolytic solution may perform the whole quantity at once, it is desirable to carry out by dividing into 2 times or more of plurality. Moreover, although the presentation of each electrolytic solution may be changed when pouring in the electrolytic solution in 2 steps or more, it is desirable to use the same electrolytic solution. It is desirable to use the small metal plate or small metallic foil of electric resistance as a charge collector of an electrode active material. For example, the thing which made the positive electrode process carbon, nickel, titanium, or silver on the front face of a porous foam metal (JP,59-18,578,A), titanium (JP,59-68,189,A), an expanded metal (JP,61-264,686,A), punched metal, aluminum, or stainless steel else [, such as the usual stainless steel, nickel, aluminum, gold platinum, and baking carbon,] can be used. Two phase stainless steel of stainless steel is effective to corrosion. In the case of coin and a carbon button cell, it is effective in the direction which becomes the exterior of a cell to carry out nickel plating. As the approach of processing, there are wet plating, dry type plating, CVD and PVD, clad-izing by sticking by pressure, spreading, etc. Stainless steel usual to a negative electrode, nickel, copper, titanium, aluminum, Besides a tungsten, gold, platinum, baking carbon, etc., porosity nickel (JP,58-18,883,A), Porosity aluminum (JP,58-38,466,A), an aluminum sintered compact (JP,59-130,074,A), On the Plastic solid (JP,59-148,277,A) of an aluminum fiber group, and the front face of copper or stainless steel, carbon, The front face of the thing which made nickel or titanium process, and stainless steel Silver plating (JP,60-41,761,A), It is effective to use baking carbonaceous ingredients (JP,60-112,254,A), such as a phenol resin baking object, an aluminum-Cd alloy (JP,60-211,779,A), a porous foam metal (JP,61-74,268,A), etc. As the approach of processing, there are wet plating, dry type plating, CVD and PVD, clad-izing by sticking by pressure, spreading, etc.

[0043] Although the front face of these ingredients may be oxidized, it is effective to use benzotriazol, a triazine thiol, an alkyl thiol, the liquor from a fluorine system, the liquor from a silicon system, etc. as rustproofing. As a configuration, the can of a coin carbon button cell besides the foil, a film, a sheet, the thing netted and punched, a lath object, a porous body, foam, the Plastic solid of a fiber group, etc. can be used. Especially thickness is not limited. In the case of the can of a coin carbon button cell, since it mounts in a substrate, attaching a terminal by resistance welding, laser welding, etc. is also performed. Some which galvanized nickel metallurgy are in stainless steel, a stainless steel nickel clad plate, and stainless steel as an ingredient of a terminal, and it will not be limited especially if it is a metal.

[0044] In the production process of an electrode, in order to raise the adhesion of a charge collector and electrode material Processing by press working of sheet metal by the press into which the whole surface or some of surface charge collector was processed specially [in order to make sandblasting etc. and a front face coarse] beforehand, Placing processing and processing of sputtering and the ion using an electron beam, an ion beam, the other photon, etc., Or when the chemical treatment using chemicals, such as an acid and a base, may be performed and it produces especially a charge collector with rolling, it is desirable to be manufactured so that the above front faces may be obtained especially.

[0045] In the case of the electrode of a pellet type, it is also possible to apply between a charge collector and an electrode pellet and to fix an electrode. As conductive adhesives in this case, it is effective in the resin melted into a solvent to use what added the powder and fiber of a carbon metallurgy group, the thing which dissolved the conductive polymer. It can also use in order to connect electrically, rather than it pastes up a charge collector and an electrode physically not only the case of the electrode of a pellet type but in the case of-like [sheet].

[0046] When using this invention as coin and a carbon button cell, it is effective as a gasket to use polypropylene, polyethylene, polyamide resin, and various engineering plastics. Usually, although the product made from polypropylene is common, since it corresponds to the reflow temperature at the time of mounting a cell in a substrate, ingredients, such as engineering plastics with heat-resistant high temperature, such as perfluoro alkoxy resin (PFA) and polyphenylene sulfide resin (PPS), can be used. When applying LP agent to a gasket front face, a gasket front face can be beforehand processed with the primer of strong acid, a strong base, and various organic systems, ultraviolet rays, an electron ray, etc. in order to strengthen adhesion with LP agent. Moreover, it is effective to use the sealing compound of one sort or mixture, such as an asphalt pitch, a styrene butadiene rubber (SBR), nitrile rubber (NBR), polychloroprene, vinylpyridine rubber, isobutylene isoprene rubber, polysulfide rubber, fluorine system oil, chlorosulfonated polyethylene, an epoxy resin, a polyacrylate system copolymer, and silicone resin, between a gasket, and forward and a negative-electrode can in the case of coin and a carbon button cell. When a sealing compound is transparence, existence of spreading can also be clarified by coloring a sealing compound. As a method of applying a sealing compound, dipping to impregnation of the sealing compound to a gasket, spreading with forward and a negative-electrode can, and the sealing-compound solution of a gasket etc. can be used.

[0047] A sheathing case, a cell lid, an electrode, a lead, and the welding process of an electrode terminal can use the electric resistance welding which used the direct current or the alternating current, laser welding, ultrasonic welding, etc. Moreover, obturation according a sheathing case and a cell lid to mechanical caulking or a screw stop through packing and the obturation using the sealing agent made of resin are also possible. It is desirable to use the two-sort three-layer laminate film of maleic-acid conversion polyethylene resin / high-density-polyethylene resin / maleic-acid conversion polyethylene resin especially as a sealing agent made of resin. It is also possible to prepare and obturate a flange etc. to a sheathing case and/or a cell lid.

[0048] Although the ambient atmosphere of cell production has desirable inactive argon gas, carbon dioxide gas, etc. to a metal lithium, it is possible also in a dehumidification ambient atmosphere. Since the degree of desiccation of an ambient atmosphere is effective in a dew-point when carrying out especially with the low humidity of 40 or less minus although 20 or less minus is desirable raises the dependability of a cell, it is more desirable. Moreover, all of production processes do not need to be the same ambient atmospheres, and may make the desirable ambient atmosphere only at specific processes, such as electrolytic-solution impregnation.

[0049] Moreover, ** is desirable when the components to assemble are also dried in advance. The approach generally adopted can be used as a pellet, or desiccation of a sheet and other components or the dehydration approach. Especially, it is desirable independent or to combine and to use hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and a damp wind. The range of temperature of 60-350 degrees C is desirable, and it is especially desirable. [of the range which is 100-250 degrees C] moisture content -- the cell whole - - 2000 ppm or less -- desirable -- a positive electrode -- a mixture and a negative electrode -- it is desirable to make it 50 ppm or less in a mixture or an electrolyte, respectively in respect of cycle nature. The configuration of a cell can apply the shape of the shape of a coin mold, a carbon button mold, and a sheet, a cylindrical shape, a rectangle, a cylinder mold, a square shape, and a film etc. to all.

[0050] Although not limited to especially the application of the nonaqueous rechargeable battery of this invention, when it carries in electronic equipment, for example, A color notebook computer, monochrome notebook computer, a pen input personal computer, a pocket (palm top) personal computer, A note type word processor, a pocket word processor, an Electronic Book player, a cellular phone, Carrying facsimile a cordless phone -- a cordless handset, a pager, and a handy terminal -- A pocket copy, a pocket printer, a headphone stereo, a video movie, A liquid crystal television, a handy cleaner, portable CD, a mini disc, an electric shaver, an electronic translating machine, a land mobile radiotelephone, a transceiver, a power tool, an electronic notebook, a calculator, memory card, a tape recorder, radio, a backup

power supply, memory card, etc. are mentioned. In addition, as a noncommercial use, the wrist watch which has an automobile, an electric car, a motor, a luminaire, a toy, a game device, a load conditioner, an iron, and a generation-of-electrical-energy function, other clocks, a stroboscope, a camera, medical equipment (a pace maker, hearing aid, and a shoulder are also **** etc.), etc. are mentioned. Furthermore, it can use as the various objects for munitions, and an object for space. Moreover, it is also combinable with a solar battery.

[0051] Hereafter, an example explains this invention to a detail further.

[0052]

[Example] Drawing 1 is the sectional view of the coin mold cell in which an example of the nonaqueous rechargeable battery by this invention is shown. In drawing, 1 is a negative-electrode case which serves as a negative-electrode terminal, and carries out spinning of the plate made from stainless steel which carried out nickel plating of both sides of the inside and an outside. 3 is the negative electrode constituted using the below-mentioned electric conduction assistant and below-mentioned negative-electrode active material by this invention, and is pasted up on the negative-electrode case 1 with the negative-electrode charge collector 2 which consists of electroconductive glue which makes carbon powder a conductive filler. 7 is the positive-electrode case made from stainless steel which carried out nickel plating of outside one side, and serves as the positive-electrode terminal. 5 is the positive electrode constituted using the positive active material by below-mentioned this invention, and is pasted up on the positive-electrode case 7 with the positive-electrode charge collector 6 which consists of conductive resin adhesives which make carbon powder a filler. 4 is a separator and impregnation of the electrolytic solution is carried out. a positive-electrode case opening edge bends it inside at the same time 8 is a gasket which makes polypropylene a subject, intervenes between the negative-electrode case 1 and the positive-electrode case 7 and maintains the electric insulation between a negative electrode and a positive electrode -- having -- caulking **** -- therefore, cell contents are sealed and closed to things. Nonaqueous electrolyte used the electrolytic solution which used E5 in a table 1 as the solvent, and carried out 1 M/l dissolution of LiClO_4 as a supporting electrolyte. The magnitude of a cell was 2.1mm in the outer diameter of 6.8mm, and height.

[0053]

[A table 1]

	環状炭酸エステル		低沸点溶媒	混合比
E - 1	EC	—	EMC	1 : 0 : 1
E - 2	EC	—	DEC	1 : 0 : 1
E - 3	EC	—	DME	1 : 0 : 1
E - 4	EC	PC	DEC	1 : 1 : 2
E - 5	EC	PC	DME	1 : 1 : 2

The negative electrode 3 was produced as follows. What carried out the grinding particle size regulation of the silicon monoxide SiO of 99.9% of commercial purity to the particle size of 44 micrometers or less with the automatic mortar is used as an active material. As an electric conduction assistant to this The carbonaceous ingredient of A1-A15 in a table 2, as a binder -- bridge formation mold acrylic acid resin -- a weight ratio -- the rate of 45:40:15 -- mixing -- a negative electrode -- a mixture -- carrying out -- a degree -- this negative electrode -- pressing of the mixture was carried out to the pellet with a diameter [of 4.0-4.1mm], and a thickness of 0.28-0.3mm by 2 ton/cm². After pasting up carbon on the negative-electrode case 1 with the negative-electrode charge collector 2 which consists of the conductive resin adhesives (conductive paste) made into an electric conduction filler and carrying out reduced pressure drying of this negative-electrode pellet at 150 degrees C for 8 hours, what pierced the lithium foil with a thickness of 0.3mm in diameter of 4mm was stuck by pressure on this negative-electrode pellet. Thus, the obtained lithium-negative-electrode pellet laminating electrode was used as the negative electrode.

[0054]

[A table 2]

No.	炭素質材料	平均粒径 (μm)	固定 C %	揮発分 %	d002 (nm)	Lc (nm)	La (nm)	BET (m^2/g)
A-1	人造黒鉛	6	99.8	0.1	0.3355	100	100	15-19
A-2	人造黒鉛	7.0	99.43	0.31	0.3359	58	40	13
A-3	人造黒鉛	8	99.8	0.1	0.3355	100	100	15-19
A-4	人造黒鉛	17.3	99.7	0.19	0.3360	100	100	18
A-5	人造黒鉛	26.0	99.5	0.31	0.3360	100	100	10
A-6	人造黒鉛	30.4	99.7	0.21	0.3365	34	68	3.1
A-7	天然黒鉛・鱗状	18.7	99.64	0.29	0.3358	100	100	4.4
A-8	天然黒鉛・鱗片状	5.0	99.4	0.5	0.3355	100	100	14-17
A-9	天然黒鉛・鱗片状	8.07	99.5	0.5	0.3355	100	100	7-9
A-10	天然黒鉛・鱗片状	10	99.5	0.5	0.3355	100	100	6-8
A-11	膨張化黒鉛 (天然黒鉛)	5.2	98.6	1	0.3355	50	100	30-35
A-12	膨張化黒鉛 (天然黒鉛)	8	98.7	1	0.3355	50	100	28-33
A-13	膨張化黒鉛 (天然黒鉛)	10	98.7	1	0.3355	50	100	28-33
A-14	膨張化黒鉛 (天然黒鉛)	11.0	99.0	0.64	0.3362	60	50	20.6
A-15	膨張化黒鉛 (天然黒鉛)	39.8	98.0	0.91	0.3362	77	100	16.7

The positive electrode 5 was produced as follows. Positive active material mixed electrolytic manganese dioxide and a lithium hydroxide so that the mole ratio of Mn:Li might be set to 1:0.3, and it used what carried out the grinding particle size regulation of the lithium content manganese oxide which heat-treated for 6 hours and was obtained at 400 degrees C among atmospheric air to the particle size of 100 micrometers or less with the automatic mortar. this active material -- as an electric conduction assistant -- as the carbonaceous ingredient of A8 in a table 1, and a binder -- bridge formation mold acrylic acid resin -- a weight ratio -- the rate of 90:8:2 -- mixing -- a positive electrode -- a mixture -- carrying out -- a degree -- this positive electrode -- pressing of the mixture was carried out to the pellet with a diameter [of 4.0-4.1mm], and a thickness of 0.80-1.0mm by 2 ton/cm². What pasted up carbon on the positive-electrode case 7 with the positive-electrode charge collector 6 which consists of the conductive resin adhesives (conductive paste) made into an electric conduction filler, and carried out reduced pressure drying of this negative-electrode pellet at 150 degrees C for 8 hours was used.

[0055] In this example, the cells B1-B15 using the carbonaceous ingredients A1-A15 added to the negative electrode were produced, respectively. The produced cell carried out the following charge and discharge test after one-week neglect aging at the room temperature. The oxide LiXSiO of the silicon containing the lithium in which the lithium-negative-electrode pellet laminating electrode of a negative electrode formed a kind of partial cell by touching nonaqueous electrolyte within a cell, carried out self-discharge of the lithium foil by which the laminating was carried out, and occlusion was carried out into SiO of a negative electrode by this aging was generated.

[0056] These cells were performed by the constant current of 0.2 mA/cm², and the charge cycle was performed on condition that termination electrical-potential-difference 2.0V of discharge for termination electrical-potential-difference 3.3V, or charge termination time amount 36 hours of charge. At this time, the discharge capacity of a two-cycle eye was shown in a table 3. In addition, the charge-and-

discharge cycle was started from discharge.

[A table 3]

No.	放電容量 (mAh)
B- 1	3.122
B- 2	3.049
B- 3	3.019
B- 4	2.950
B- 5	3.039
B- 6	0.404
B- 7	2.647
B- 8	3.152
B- 9	3.046
B- 1 0	3.027
B- 1 1	3.365
B- 1 2	3.252
B- 1 3	3.232
B- 1 4	3.232
B- 1 5	3.108

It is, although discharge capacity size-comes and arranges and relaxes so that from a table 3 and the surface area per unit area of the used carbonaceous ingredient is large. The opportunity of contact of the used electrode active material and an electric conduction assistant increases with the specific surface area, and this is considered for the utilization factor of an active material to improve. Moreover, there is an inclination for the one of discharge capacity where particle size is smaller to increase more in each of the artificial graphite which has not been thermal-expansion-ized, the natural scale-like graphite which has not been thermal-expansion-ized, and a thermal expansion-ized graphite. Moreover, since specific surface area went up when particle size only became small, this is considered to be because for the rate in which an interface with the a-axis of the microcrystal of a carbonaceous ingredient and b-axis which participate in electronic conduction because the particle diameter of a carbonaceous ingredient becomes small appears to have increased. Although the d002 page X diffraction peak of a carbonaceous ingredient has the strong inclination which becomes broadcloth, it is considered to excel in the theoretical spacing of a graphite soon at electronic conduction nature that a d002 page spacing is distributed in the error range at 0.333-0.340nm. Moreover, although it is thought that it is hard to contribute C shaft orientations of a crystal to electronic conduction nature, it is thought that the magnitude of microcrystal (Lc) contributes to the stability of the crystal itself, and things understand Lc that what is necessary is just the range of 40-500nm. Moreover, since it is not desirable that the factor which checks the continuity of electronic conduction, such as a grain boundary, exists in the a-axis and b shaft orientations of microcrystal of the carbonaceous ingredient which participates in electronic conduction, the larger one of La is desirable and, as for this experiment to La, it is desirable that it is the range of 40-500nm.

[0057] (Example 2) This example used E1 to E5 in a table 1 as an electrolytic solvent, using A3 in a table 2 as an electric conduction assistant in a positive electrode 5, using A8 in a table 2 as an electric conduction assistant in the negative electrode 3 of an example 1. Others produced the cell like the example 1. The cell [cell / cell / cell / cell / using E1 in a table 1 as an electrolyte solvent / using C1 and C2, and E2 in a table 1 / using C3 and C4, and E3 in a table 1 / using C5 and C6, and E4 in a table 1] using C7 and C8, and E5 in a table 1 is set to C9 and C10. an example 1 -- the same -- each cell -- the inside of a room temperature -- aging -- further -- the cell of C2, C4, C6, C8, and C10 -- 60 more-degree C constant temperature -- 20 between was kept under conditions. The charge-and-discharge cycle of the cell of C1-C10 was carried out on the same conditions as an example 1, and the discharge capacity of the two-cycle eye at this time was shown in a table 4.

[0058]

[A table 4]

用いた電解質 の溶媒	電池	室温保管後の 放電容量 (mAh)	電池	60℃保存後の 放電容量 (mAh)
E 1	C- 1	1.961	C- 2	0
E 2	C- 3	3.036	C- 4	0
E 3	C- 5	3.132	C- 6	2.596
E 4	C- 7	1.185	C- 8	0
E 5	C- 9	3.152	C- 1 0	2.615

In combining the carbon material of this invention, and the suitable electrolytic solution, the discharge capacity of high capacity can be obtained from this. By using an annular carbonate and chain-like carbonate simultaneously especially, side reaction other than a cell reaction was able to be controlled on the electrode, and the cell whose dependability improved was able to be produced.

[0059]

[Effect of the Invention] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which possesses at least the positive electrode, the negative electrode, and the nonaqueous electrolyte of lithium ion conductivity that this invention was explained above Even if there are few positive electrodes or negative electrodes, one of electrodes contains a carbonaceous ingredient with an electrode active material. The range whose specific surface area (BET adsorption method) is 5-50m²/g and whose mean particle diameter is 1-50 micrometers as this carbonaceous ingredient, The spacing d in an X diffraction (002) 0.333-0.340nm, Discharge capacity is excellent by having used the natural scale-like graphite or expansion-ized graphite whose magnitude of microcrystal is 40-500nm in c shaft orientations (Lc) by 40-500nm and a shaft orientations (La). By combining with a still more suitable electrolyte, side reaction other than a cell reaction can be controlled on an electrode, and the rechargeable battery whose dependability improved can be obtained.

[Translation done.]